

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOPEZ Lucien

## ETUDE DES REACTIONS DES AMINO ET CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES



Soutenue le 13 Décembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. **F. MATHIS** Prof. à l'Université  
Paul Sabatier, Doyen honoraire.

**R. HUDSON** Prof. à l'Université de  
Kent (Grande-Bretagne).

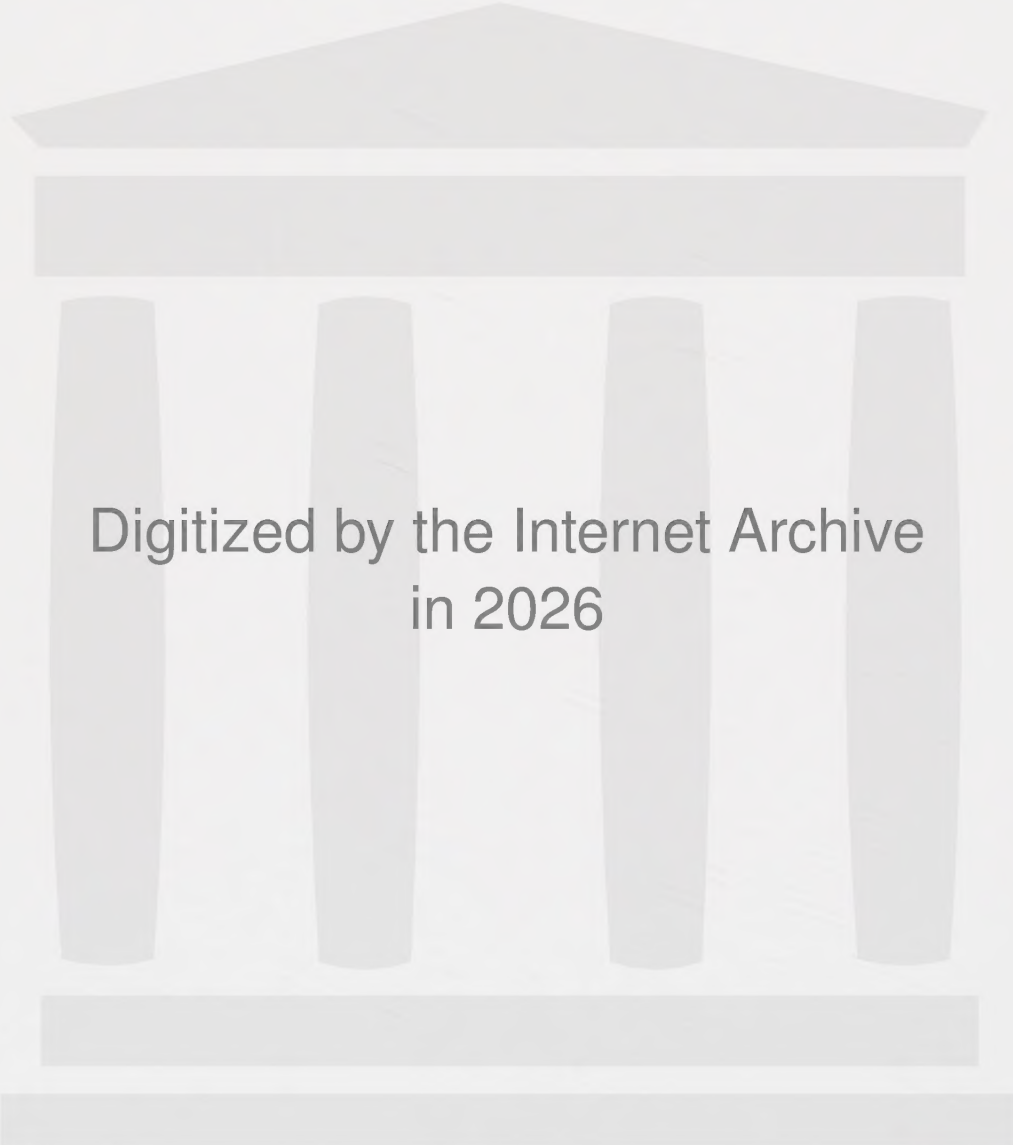
**M. GALLAGHER** Prof. à l'Université de  
Nouvelle Galles du Sud (Australie)

**J. SATGE** Prof. à l'Université Paul  
Sabatier.

**J. BARRANS** Prof. (SC) à l'Université  
Paul Sabatier

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546616\\_0044](https://archive.org/details/IA41546616_0044)





# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

*LOPEZ Lucien*

## ETUDE DES REACTIONS DES AMINO ET CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES



Soutenue le 13 Décembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. **F. MATHIS** Prof. à l'Université  
Paul Sabatier, Doyen honoraire.  
**R. HUDSON** Prof. à l'Université de  
Kent (Grande-Bretagne).  
**M. GALLACHER** Prof. à l'Université de  
Nouvelle Galles du Sud (Australie)  
**J. SATGE** Prof. à l'Université Paul  
Sabatier.  
**J. BARRANS** Prof. (SC) à l'Université  
Paul Sabatier

Président

Examineurs



# UNIVERSITE PAUL SABATIER

## TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

### DIRECTION DE L'UNIVERSITE

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| M. LARENG ..... | Président           |
| M. MATHIS ..... | 1er Vice-Président  |
| M. MARTIN ..... | 2ème Vice-Président |

### U.E.R. SCIENTIFIQUES

### HONORARIAT

|                         |                                                                                                      |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M. BEDOS .....          | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. BLAIZOT .....        | Doyen honoraire                                                                                      |
| M. CAPDECOMME .....     | Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut                                       |
| M. DIEHL .....          | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. DUPOUY .....         | Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire |
| M. DURAND Emile .....   | Doyen honoraire                                                                                      |
| M. ESCANDE .....        | Professeur honoraire, Membre de l'Institut                                                           |
| M. GAUSSEN .....        | Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut                                                    |
| M. JACQUES .....        | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. MASDUPUY .....       | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. MATHIS .....         | Doyen honoraire                                                                                      |
| M. MIGNONAC .....       | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. MORQUER .....        | Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut                                                    |
| M. SECONDAT .....       | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. TEISSIE-SOLIER ..... | Professeur honoraire                                                                                 |
| M. VANDEL .....         | Professeur honoraire, Membre de l'Institut                                                           |

### PROFESSEURS

|                       |                                          |
|-----------------------|------------------------------------------|
| M. CASTERAS .....     | Géologie, Correspondant de l'Institut    |
| M. CAPDECOMME .....   | Minéralogie, Correspondant de l'Institut |
| M. NOUVEL .....       | Biologie Générale                        |
| M. GALLAIS .....      | Chimie, Membre de l'Institut             |
| M. DURAND Emile ..... | Physique                                 |
| M. FERT .....         | Physique                                 |
| M. LESBRE .....       | Chimie Organique                         |
| M. HURON .....        | Mathématiques Appliquées                 |
| M. MARGULIS .....     | Pédologie                                |
| M. TRICHE .....       | Chimie Analytique et Spectrographie      |
| M. LEDOUX .....       | Zoologie Appliquée                       |
| M. RIVALS .....       | Agriculture                              |
| M. PERRIER .....      | Physique                                 |
| M. MATHIS .....       | Chimie                                   |
| M. ORLIAC .....       | Géochimie et Minéralogie                 |
| M. LAFOURCADE .....   | Physique                                 |
| M. ANGELIER .....     | Ecologie                                 |
| Mlle de FERRE .....   | Botanique                                |
| M. FARRAN .....       | Minéralogie et Géotechnique              |
| M. LAUDET .....       | Physique Théorique et Calcul Numérique   |
| M. SERFATY .....      | Biologie Animale                         |
| M. LAGASSE .....      | Electrotechnique                         |
| M. BLANC .....        | Physique Nucléaire                       |
| M. LEREDDE .....      | Botanique                                |
| M. LELUBRE .....      | Géologie                                 |
| M. TROCHAIN .....     | Botanique                                |
| M. LALAGUE .....      | Mathématiques Générales                  |
| M. BOUIGUE .....      | Astronomie                               |
| M. COUCHET .....      | Physique                                 |
| M. ASSELINEAU .....   | Chimie Biologique                        |
| M. MAURET .....       | Chimie Systématique                      |
| M. AGID .....         | Physiologie                              |

|                         |                                             |
|-------------------------|---------------------------------------------|
| M. MONTANT .....        | Cryptogamie                                 |
| M. GAUTIER .....        | Physique                                    |
| M. CRUMEYROLLE .....    | Mathématiques                               |
| M. GOURINARD .....      | Géologie                                    |
| M. PULOU .....          | Minéralogie                                 |
| M. CAMBOU .....         | Physique Spatiale                           |
| M. LACOSTE .....        | Electrotechnique                            |
| M. THIBAUT .....        | Mécanique Rationnelle et Appliquée          |
| M. MASCART .....        | Mathématiques                               |
| M. MEDIONI .....        | Psychophysiologie                           |
| M. RAYNAUD Pierre ..... | Physiologie Animale                         |
| M. ZALTA .....          | Chimie Biologique                           |
| M. SEVELY .....         | Electrotechnique                            |
| M. POMMIEZ .....        | Mathématiques                               |
| M. REY Paul .....       | Biologie Végétale                           |
| M. COULOMB .....        | Physique                                    |
| M. TRINQUIER .....      | Physique                                    |
| M. MARONI .....         | Chimie                                      |
| M. BEETSCHEN .....      | Biologie Générale                           |
| M. DERACHE .....        | Physiologie Animale                         |
| M. SATGE .....          | Chimie Organique                            |
| M. LATTES .....         | Chimie                                      |
| M. VEDRENNE .....       | Géophysique                                 |
| M. DURAND-DE LGA .....  | Géologie                                    |
| M. CARRARA .....        | Physique                                    |
| M. JE ANNIN .....       | Chimie Minérale                             |
| M. MAHENC .....         | Chimie                                      |
| M. MIROUZE .....        | Géologie                                    |
| M. BITSCH .....         | Zoologie                                    |
| M. DEGEILH .....        | Physique                                    |
| M. MARTIN J.C. ....     | Génie Electrique                            |
| M. REY Gérard .....     | Electronique, Electrotechnique, Automatique |

### PROFESSEURS ASSOCIES

|                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| M. ANDERSON ..... | Physique Spatiale |
|-------------------|-------------------|

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| M. PICCA .....     | Physique                     |
| M. MERIC .....     | Mathématiques Appliquées     |
| Mme LECAL .....    | Zoologie                     |
| M. PILOD .....     | Physique                     |
| M. LARROQUE .....  | Physique                     |
| M. BARRANS .....   | Chimie                       |
| Mlle LAPEYRE ..... | Mathématiques - Informatique |
| M. BERTRAND .....  | Chimie                       |
| M. DESQ .....      | Mathématiques                |
| M. ROCARD .....    | Electronique                 |
| M. POILBLANC ..... | Chimie                       |
| M. TOUZE .....     | Physiologie Végétale         |
| M. FRASNAY .....   | Mathématiques                |
| M. CASSAGNAU ..... | Zoologie                     |
| M. GUERIN .....    | Mathématiques                |
| M. PESCIA .....    | Physique                     |
| M. SOUQUET .....   | Géologie                     |
| M. SCHNEIDER ..... | Biologie Cellulaire          |
| M. SICARD .....    | Biologie Génétique           |
| M. de LOTH .....   | Chimie Physique              |
| M. SAPORTE .....   | Physique                     |
| M. PERENNOU .....  | Informatique                 |
| M. THENOZ .....    | Génie Civil                  |
| M. CAUSSINUS ..... | Mathématiques Appliquées     |
| M. DURAND Ph. .... | Physique                     |
| M. CASTAN .....    | Informatique                 |
| M. REME .....      | Mesures Physiques            |

M. FONTAN ..... Physique Nucléaire  
M. BAUDRAS ..... Chimie Biologique  
M. CALVET ..... Mécanique des Fluides  
M. PAGANI ..... Physique  
M. BEAUFILS ..... Informatique  
M. BERTHELEMY ..... Zoologie  
M. TERJANIAN ..... Mathématiques

#### MAITRES DE CONFERENCES

M. ATTEIA ..... Mathématiques  
M. CUPPENS ..... Mathématiques  
Mlle BARBANCE ..... Mathématiques  
M. VERDIER ..... Physique  
M. GILLY ..... Génie Mécanique  
M. COTTU ..... Génie Mécanique  
M. ROUTIE ..... Génie Chimique  
M. MARAL ..... Physique  
M. HURAU ..... Physique  
M. LEGRAND ..... Génie Civil  
M. ABATUT ..... Electronique, Electrotechnique, Automatique  
M. SOTIROPOULOS ..... Chimie Organique  
Mme GERVAIS ..... Chimie Inorganique  
M. BONEL ..... Chimie  
M. MAUSS ..... Mécanique  
M. BANCEL ..... Mathématiques  
M. JOSSERAND ..... Mesures Physiques  
M. BETOURNE ..... Informatique  
M. CAMPAN ..... Psychophysologie  
M. CLERC ..... Mécanique  
M. GRIFONE ..... Mathématiques  
M. ETTINGER ..... Mathématiques  
M. LETAC ..... Mathématiques  
M. BONNET Louis ..... Biologie  
M. LOUARN ..... Génétique

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR ..... Chimie Organique

#### CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES ..... Mathématiques  
M. NGUYEN THANH VAN ..... Mathématiques  
M. GALINIER Michel ..... Informatique

#### INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

#### PROFESSEURS

M. NOUGARO ..... Hydraulique Générale et Appliquée  
M. GARDY ..... Génie Chimique  
M. BIREBENT ..... Electronique Appliquée  
M. VOIGT ..... Chimie Minérale  
M. MONTEL ..... Chimie Physique et Electrochimie  
M. THIRRIOT ..... Hydrodynamique (E.N.S.E.F.I.H.T.)  
M. GRUAT ..... Mécanique des Fluides (Hydraulique)  
M. BUGAREL ..... Génie Chimique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT ..... Botanique  
Mlle BERDUCOU ..... Physiologie Végétale  
M. DAT ..... Mécanique des Fluides

M. FALLOT ..... Biologie Végétale (Viticulture et Arboriculture)  
M. TRUCHASSON ..... Mécanique  
M. HOFFMANN ..... Electronique  
M. ENJALBERT ..... Chimie  
M. MARTY ..... Physique Industrielle  
M. LEFEUVRE ..... Electronique (E.N.S.E.E.I.H.T.)  
M. ANGELINO ..... Génie Chimique  
M. DABOSI ..... E.N.S.C.T.

#### MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU ..... Chimie Analytique  
M. TRANNOY ..... Physique (E.N.S.E.E.I.H.T.)  
M. CASTAGNETTO ..... Mathématiques (E.N.S.E.E.I.H.T.)  
M. GILOT ..... Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)  
M. CALMON ..... Techniques Agricoles  
M. MATHEAU ..... Electronique

#### CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES ..... Informatique

#### INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

#### PROFESSEURS

M. ROQUES ..... Chimie Industrielle  
M. GRATELOUP ..... Génie Electrique  
M. MASO ..... Génie Civil  
M. MIRA ..... Génie Electrique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLETTE ..... Physique  
M. FAGET ..... Physique  
M. DURAND Gilbert ..... Chimie  
M. SCHUTTLER ..... Physique

#### MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO ..... Génie Electrique  
M. SIRIEYS ..... Génie Civil  
M. BROUSSEAU ..... Physique  
M. BESOMBES-VAILHE ..... Chimie  
M. VERDIER Alain ..... Chimie

#### CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE ..... Mathématiques

☆☆

#### ADMINISTRATION

M. PRINEAU ..... Secrétaire Général de l'Université

A mes Parents



Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées dans le laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote (chimie PC IV - chimie physique II), sous la direction de Monsieur le Professeur BARRANS dont l'aide constante et l'amitié ne m'ont jamais fait défaut, et à qui j'exprime mon amicale gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur MATHIS, pour la bienveillante sollicitude qu'il m'a manifesté et pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur HUDSON de l'Université de Kent, dont la renommée internationale dans la chimie du Phosphore n'est plus à faire, a accepté malgré ses nombreuses charges en Grande Bretagne de venir à Toulouse pour juger ce travail. Je suis particulièrement honoré de sa présence, et je lui adresse mes respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur GALLAGHER, de l'Université de Nouvelles Galles du Sud, bien connu lui aussi des spécialistes, a très aimablement consenti à prendre part à ce jury. Qu'il veuille bien agréer l'expression de ma respectueuse et vive gratitude.

Je remercie également Monsieur le Professeur SATGE, qui a accepté de participer à ce jury malgré ses nombreuses occupations.

Ce travail de thèse n'aurait sans doute jamais pu être réalisé sans l'attention que me porta Monsieur RAYNAUD, lorsqu'il était chef de travaux au certificat de Chimie Organique, et la part qu'il prit ainsi que Monsieur le Professeur MASDUPUY à ma nomination dans un poste d'assistant en propédeutique. Je les en remercie tous deux très sincèrement.

Je voudrais associer à ces remerciements Madame Mathis, maître de recherche au C.N.R.S., qui m'a toujours fait profiter avec amabilité de ses connaissances approfondies en spectrographie infrarouge.

Je remercie aussi Mlle BOISDON, Mme BON et M. ROUSSEL qui ont réalisé les enregistrements des spectres de résonance magnétique protonique.

Mes remerciements vont également à Mme REVEL grâce à laquelle des spectres de résonance magnétique nucléaire ont pu être calculés.

Je ne saurais terminer sans remercier tous mes amis et camarades de laboratoire, dont l'aide scientifique et technique me fut toujours précieuse en particulier Mlle BOISDON, M. FABAS, M. CHARBONNEL, M. MALAUD, Melle GERMA, Mme BON, Mlle BOUISSOU. Mme COLOMER a contribué avec dévouement et gentillesse à la présentation matérielle de ce mémoire, je l'en remercie bien sincèrement.



# S O M M A I R E

## PAGES

Introduction

1

## PREMIERE PARTIE :

REACTIONS DES AMINO ET DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES  
CONDUISANT A DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRI ET TETRACOORDINE.

## Chapitre 1 - REACTIONS DE SYNTHESE ET MECANISMES REACTIONNELS

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 <u>Introduction</u>                                                                            | 5  |
| 1.1.1 <u>Résumé des travaux antérieurs sur les amidoximes</u>                                      | 5  |
| 1.1.2 <u>Généralités sur l'utilisation des amino et des chlorophosphines</u>                       | 6  |
| 1.2 <u>Action des aminophosphines sur les amidoximes simples</u>                                   | 7  |
| 1.2.1 <u>Tris(diméthylamino)phosphine</u>                                                          | 7  |
| 1.2.1.1 Etude des composés <u>1</u>                                                                | 8  |
| 1.2.1.2 Etude des composés <u>2</u>                                                                | 11 |
| 1.2.2 <u>Diaminophosphines et monoaminophosphines</u>                                              | 15 |
| 1.2.2.1 Diaminophosphines $RP(NMe_2)_2$                                                            | 15 |
| 1.2.2.2 Monoaminophosphines                                                                        | 16 |
| 1.3 <u>Action des aminophosphines sur les amidoximes N-substituées</u>                             | 17 |
| 1.3.1 <u>Tris(diméthylamino)phosphine</u>                                                          | 17 |
| 1.3.2 <u>Diaminophosphines et monoaminophosphines</u>                                              | 24 |
| 1.3.2.1 Diaminophosphines                                                                          | 24 |
| 1.3.2.2 Diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2                                                     | 24 |
| 1.4 <u>Action des chlorophosphines sur les amidoximes simples et N-substituées.</u>                | 24 |
| 1.4.1 <u>Action des chlorophosphines sur les amidoximes simples et N-alkylées.</u>                 | 25 |
| 1.4.1.1 Trichlorure de phosphore                                                                   | 25 |
| 1.4.1.2 Monochlorophosphines ou phosphites                                                         | 27 |
| 1.4.2 <u>Action des chlorophosphines sur les amidoximes N,N-disubstituées.</u>                     | 28 |
| 1.4.2.1 Trichlorure de phosphore                                                                   | 28 |
| 1.4.2.2 Chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2                                                            | 29 |
| 1.5 <u>Action des amino et des chlorophosphines sur les O-alkylamidoximes</u>                      | 29 |
| 1.5.1 <u>Action de la tris(diméthylamino)phosphine et de la chlorobis-(diméthylamino)phosphine</u> | 29 |
| 1.5.1.1 Résumé des travaux antérieurs sur la synthèse des diazadiphosphétidines-1,3,2,4 (P III)    | 30 |
| 1.5.1.2 Mécanismes proposés pour la formation des composés <u>4</u> .                              | 33 |
| 1.5.1.3 Essais d'observation des intermédiaires                                                    | 35 |
| 1.5.2 <u>Action des diaminophosphines</u>                                                          | 39 |

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>Chapitre 2 - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES COMPOSES 1 A 5</u>                                                                             | 40 |
| <u>2.1 Etude spectrographique des N<sup>2</sup>-[phosphiny] amidines</u>                                                                  | 40 |
| 2.1.1 Spectres RMN de <sup>31</sup> P                                                                                                     | 40 |
| 2.1.2 Spectres RMN de <sup>1</sup> H                                                                                                      | 42 |
| 2.1.3 Spectres infrarouge                                                                                                                 | 46 |
| 2.1.3.1 Composés 1 dérivant des amidoximes simples                                                                                        | 46 |
| 2.1.3.2 Composés 1 dérivant d'amidoximes N-substituées                                                                                    | 54 |
| <u>2.2 Etude spectrographique des N<sup>2</sup>-[phosphiny] amidines-2,5 et 2,5,7-trisubstituées-6-oxo-2 triazaphosphorinnes-1,3,5,2.</u> | 55 |
| 2.2.1 Spectres de RMN de <sup>31</sup> P                                                                                                  | 55 |
| 2.2.2 Spectres de RMN de <sup>1</sup> H                                                                                                   | 55 |
| 2.2.3 Spectres infrarouge                                                                                                                 | 57 |
| <u>2.3 Etude spectrographique des N<sup>2</sup>-[phosphiny] amidines-2,5 et 2,5,7-trisubstituées-6-azaphospholène-1,2,5.</u>              | 58 |
| 2.3.1 Spectres de RMN de <sup>31</sup> P                                                                                                  | 58 |
| 2.3.2 Spectres de RMN de <sup>1</sup> H                                                                                                   | 59 |
| 2.3.3 Spectres infrarouge                                                                                                                 | 64 |
| <u>2.4 Etude spectrographique des N<sup>2</sup>-[phosphiny] amidines-2,5 et 2,5,7-trisubstituées-6-phétidines-1,3,2,4.</u>                | 65 |
| 2.4.1 Spectres de RMN de <sup>31</sup> P                                                                                                  | 65 |
| 2.4.2 Spectres de RMN de <sup>1</sup> H                                                                                                   | 66 |
| 2.4.3 Spectres infrarouge et Raman                                                                                                        | 71 |
| 2.4.3.1 Spectres infrarouge                                                                                                               | 71 |
| 2.4.3.2 Comparaison des spectres IR et Raman                                                                                              | 73 |

## DEUXIEME PARTIE :

REACTIONS DES AMINO ET DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES  
CONDUISANT A DES COMPOSES DU PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE.

## Chapitre 3 - REACTIONS DE SYNTHESE ET MECANISMES REACTIONNELS.

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>3.1 Réactions des composés organophosphorés penta et hexacoordinés</u>                       | 75 |
| 3.1.1 Composés du phosphore pentacoordiné                                                       | 75 |
| 3.1.2 Composés organophosphorés hexacoordinés                                                   | 79 |
| <u>3.2 Synthèse de spirophosphoranes à l'aide du tautomère P<sup>III</sup> ⇌ P<sup>V</sup>.</u> | 81 |
| 3.2.1 Synthèse                                                                                  | 81 |
| 3.2.2 Equilibre tautomère P <sup>III</sup> ⇌ P <sup>V</sup>                                     | 83 |
| <u>3.3 Synthèse de spirophosphoranes dérivant des amidoximes.</u>                               | 85 |
| 3.3.1 Spirophosphoranes dissymétriques                                                          | 85 |
| 3.3.2 Spirophosphoranes symétriques                                                             | 87 |
| 3.3.3 Observations sur les réactions de synthèse des spirophosphoranes.                         | 89 |

|         |                                                                                                        |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.3.1 | Dérivés obtenus à partir de Cl-P $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ | 89 |
| 3.3.3.2 | Mécanismes des réactions (3.5)' et (3.4)                                                               | 89 |

#### Chapitre 4 - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON PH DERIVANT DES AMIDOXIMES.

|         |                                                                                            |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1     | Spectres de RMN de $^{31}\text{P}$                                                         | 100 |
| 4.2     | Spectres de RMN de $^1\text{H}$                                                            | 103 |
| 4.2.1   | Stéréochimie statique                                                                      | 103 |
| 4.2.2   | Stéréochimie dynamique                                                                     | 109 |
| 4.2.2.1 | Rappels sur les mécanismes d'isomérisation des phosphoranes.                               | 109 |
| 4.2.2.2 | Etude des spectres de RMP des composés <u>6b.1</u> et <u>6b.3</u> en température variable. | 112 |
| 4.2.2.3 | Isomérisation intramoléculaire                                                             | 115 |
| 4.3     | Spectres infrarouge                                                                        | 117 |

#### TROISIEME PARTIE :

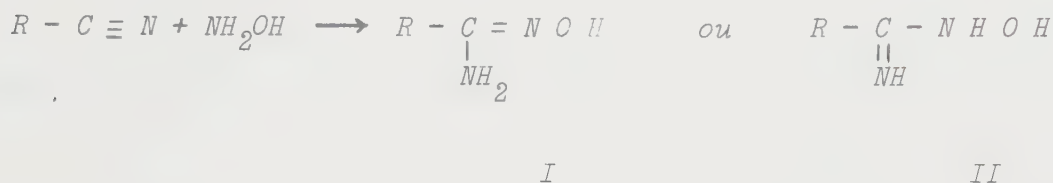
#### Chapitre 5 - PARTIE EXPERIMENTALE

|         |                                                                                       |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1     | Synthèse                                                                              | 122 |
| 5.1.1   | Préparation des réactifs de base                                                      | 122 |
| 5.1.1.1 | Amidoximes                                                                            | 122 |
| 5.1.1.2 | Amino et chlorophosphines                                                             | 122 |
| 5.1.2   | Préparation des composés <u>1</u> à <u>5</u>                                          | 124 |
| 5.1.2.1 | Composés <u>1</u> : $\text{N}^2$ -[phosphinyl] amidines                               | 125 |
| 5.1.2.2 | Composés <u>2</u> : dihydro-2,5 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinnes-1,3,5,2.    | 126 |
| 5.1.2.3 | Composés <u>3</u> : benzo-(3,4) oxo-2 diméthylamino-2 azaphospholène-1,2,5.           | 127 |
| 5.1.2.4 | Composés <u>4</u> : bis(diméthylamino)-2,4 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.              | 128 |
| 5.1.2.5 | Composés <u>5</u> : dithio-2,4 bis(diméthylamino)-2,4 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.   | 129 |
| 5.1.3   | Préparation des composés <u>6</u> à <u>10</u>                                         | 129 |
| 5.1.3.1 | Composés <u>6</u> : trioxa-1,4,6 diaza-7,9 Phospha <sup>V</sup> -5 spiro 4.4 nonène-7 | 131 |
| 5.1.3.2 | Composés <u>7</u> et <u>8</u>                                                         | 132 |
| 5.1.3.3 | Composé du phosphore hexacoordiné <u>9</u> et <u>10</u>                               | 133 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 5.2 <u>Conditions expérimentales</u> | 133 |
| 5.2.1 Analyse centésimale            | 133 |
| 5.2.2 Masses moléculaires            | 136 |
| 5.2.3 Spectrométrie infrarouge       | 137 |
| 5.2.4 Spectrométrie Raman            | 137 |
| 5.2.5 Spectrométrie de RMN           | 137 |
| <u>CONCLUSION</u>                    | 139 |
| BIBLIOGRAPHIE                        | 142 |

## I N T R O D U C T I O N

Les amidoximes, connues depuis près d'un siècle, ont fait l'objet de très nombreuses études et d'applications diverses; elles résultent de l'addition de l'hydroxylamine sur les nitriles :



$R = H$  Lossen et Schifferdecker (1) (1873)

$R = C_6H_5CHOH$  et  $C_6H_5$  Tiemann (2) (1884)

Leur structure a été étudiée d'abord par Tiemann et Krüger (3), qui pensaient avoir mis en évidence, par des méthodes chimiques, les groupements  $=N-OH$  et  $-NH_2$ , et avaient proposé la structure (I).

Plus récemment les méthodes physico-chimiques ont apporté plus de renseignements sur la structure des amidoximes à l'état cristallisé et en solution dans des solvants inertes. Par diffractométrie de rayons X de la formamidoxime, Hall et Llewellyn (4) ont pu déterminer un certain nombre d'angles et de distances (Fig. 1a) : les atomes C,  $N^1$ ,  $N^2$ ,  $H^1$  et  $H^2$  sont coplanaires ; les deux autres atomes d'hydrogène n'ont cependant pas été localisés. Ces résultats n'ont donc pas permis de choisir entre la structure I (formamidoxime) et II (hydroxyformamidine).

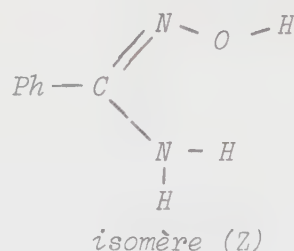
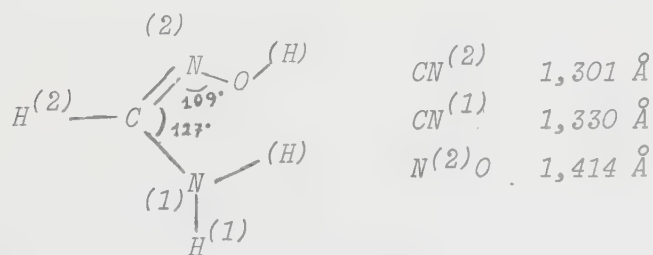


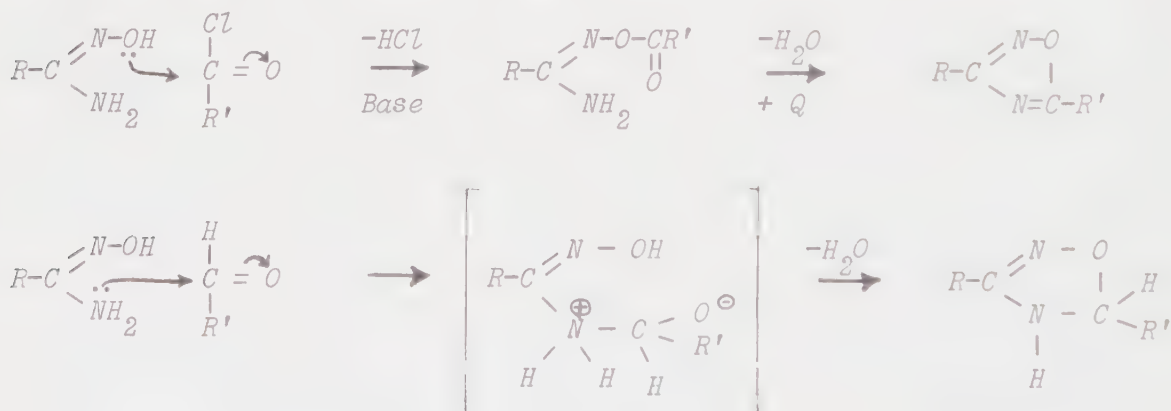
Fig. 1a : Structure de la formamidoxime d'après Hall et Llewellyn (4)

Fig. 1b : Configuration de la benzamidoxime d'après Exner (10)

Par spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge : Barrans et coll. (5), Orville-Thomas et Parson (6), Prevorsek (7), Bell et coll. (8), R. Mathis et coll. (9), et par spectrométrie de résonance magnétique protonique : Bell et coll. (8), ces auteurs ont montré que les amidoximes avaient la structure (I). Par dipolemétrie, Exner (10), Barrassin et coll. (11), ont montré que les amidoximes avaient la configuration Z (fig. 1b).

Les principales propriétés chimiques des amidoximes ont été découvertes par Tiemann et ses collaborateurs à la fin du siècle dernier. Depuis une vingtaine d'années, des applications pharmacologiques et technologiques des amidoximes et de leurs dérivés ont incité de nombreux chercheurs à préparer de nouveaux composés et à reprendre l'étude de leurs propriétés. Des mises au point concernant la chimie des amidoximes et de leurs dérivés ont été publiées par Buu-Hoiet Cagniant (12) et par Eloy et Lenaers (13). Au laboratoire deux thèses d'Etat concernant l'étude de ces dérivés [Barrans (5b) ; Gonçalves (14)].

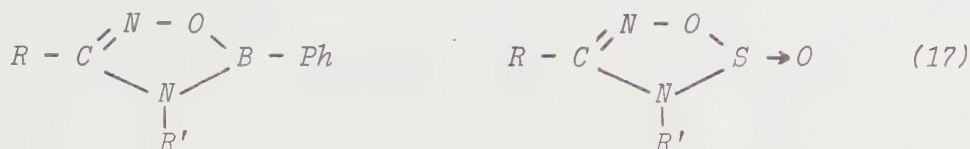
Les amidoximes possèdent trois centres nucléophiles : les deux atomes d'azote et l'atome d'oxygène, et un centre électrophile : l'atome de carbone de la fonction amidoxime. La plupart des réactions des amidoximes mettent en évidence les caractères nucléophiles de l'oxygène et de l'azote du groupement  $\text{NH}_2$ . L'oxygène est une base plus dure, au sens de Pearson (15), que l'azote du groupement amino ; ceci permet d'interpréter l'action des chlorures d'acide et des aldéhydes sur les amidoximes :



Le carbone du chlorure d'acide est un centre acide plus dur que celui de l'aldéhyde ; il réagit sur le centre basique le plus dur de l'amidoxime : on obtient donc le dérivé O-acylé de l'amidoxime. Par contre Malavaud et coll. (16) pensent que le carbone de l'aldéhyde, centre acide plus mou, est attaqué par l'azote du groupement amino, centre basique mou.

Les réactifs des amidoximes conduisant à des hétérocycles pentaatomiques font intervenir, le plus souvent, une attaque des deux centres

nucléophiles sur un carbone électrophile. Cependant Dormow et Fischer (17) ont remplacé le carbone électrophile par un atome de bore ou de soufre conduisant aux hétérocycles suivants :



Il est étonnant que l'on n'ait jamais obtenu d'hétérocycles faisant intervenir des composés du phosphore, dont le caractère électrophile, dans certains cas, devrait favoriser ce genre de réaction.

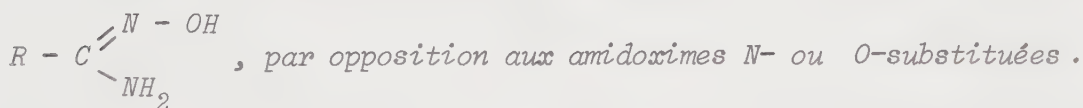
Notre laboratoire s'intéressant depuis quelques années à la synthèse de composés hétérocycliques du phosphore, nous avons étudié l'action des amidoximes sur des composés du phosphore trivalent : aminophosphines et chlorophosphines. Nous avons obtenu des composés cycliques et acycliques du phosphore, dans lesquels la coordinance de cet élément varie de trois à six.

L'exposé de notre travail est divisé en trois parties :

- 1° PARTIE - Composés du phosphore tri et tétracoordiné
- 2° PARTIE - Composés du phosphore penta et hexacoordiné
- 3° PARTIE - Partie expérimentale.

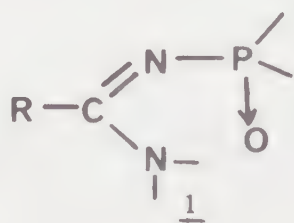
#### Remarques :

Nous appellerons amidoximes simples, les amidoximes non substituées

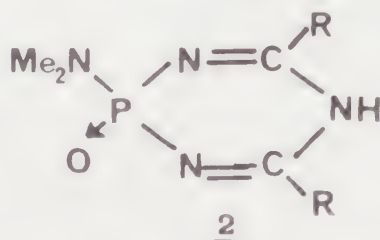


Nous appellerons aminophosphines et chlorophosphines tous les composés ayant respectivement le motif  $\text{>P}^{(\text{III})}\text{N} <$  et  $\text{>P}^{(\text{III})}\text{Cl}$ , bien que lorsque les substituants du phosphore sont des groupements OR, on devrait appeler ces dérivés des alcoxyphosphines ou phosphites.

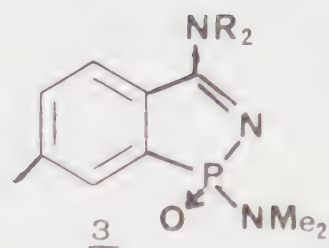
Nous désignerons les dérivés phosphorés que nous avons étudiés par un nombre souligné, le premier chiffre de ce nombre correspondant aux familles de composés (Tableau 1), le deuxième chiffre distinguant chaque composé isolé. Dans le cas des spirophosphoranes dérivant d'amidoximes et de diols (composés 6), on utilisera les lettres a, b, c après le premier chiffre, pour distinguer les différents types de diols.



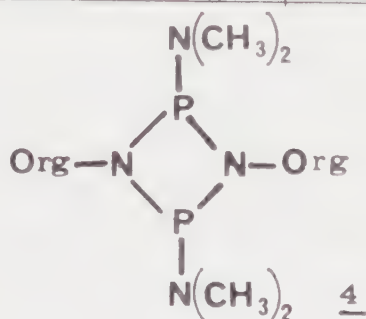
$N^2$ -[phosphinyl]  
amidines



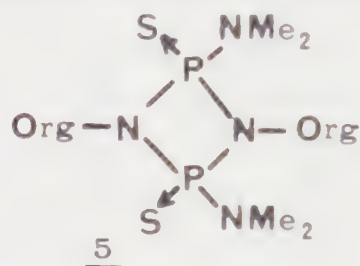
dihydro-2,5-oxo-2-triaza-  
phosphorinane-1,3,5,2



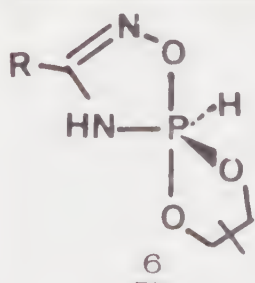
benzo(3,4)-oxo-2-  
azaphospholene-1,2,5



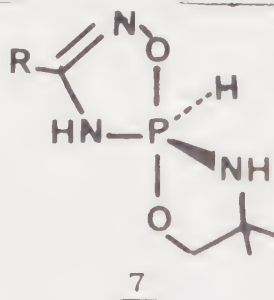
bis(diméthylamino)-2,4



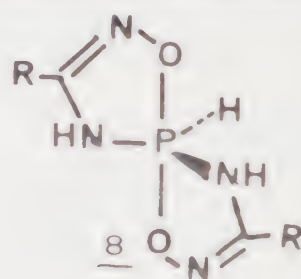
diazadiphosphétidine-1,3,2,4



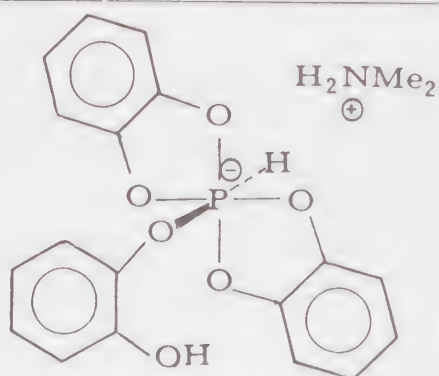
trioxa-1,4,6-diaza-  
7,9-phospha spiro[4.4]  
nonène-7



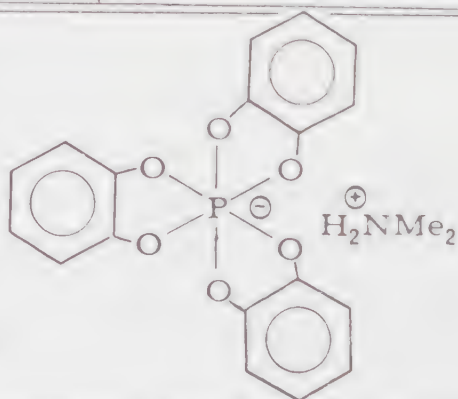
dioxo-1,6-triaza-4,7,9-  
phosphaV spiro[4.4]  
nonène-7



dioxo-1,6-tétraza-2,4,7,9-  
phosphaV-5 spiro[4.4]  
nonadiène-2,7



9



10

P R E M I E R E   P A R T I E

REACTIONS DES AMINO ET DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES CONDUISANT A  
DES COMPOSES DU PHOSPHORE TRI ET TETRACOORDINE



## CHAPITRE 1

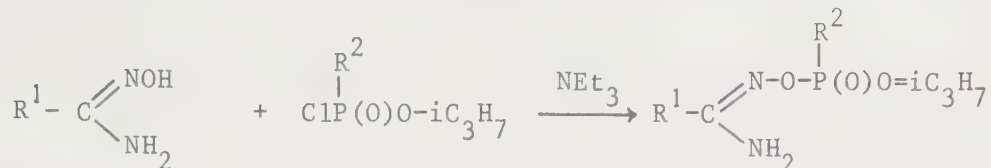
REACTIONS DE SYNTHÈSE ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS



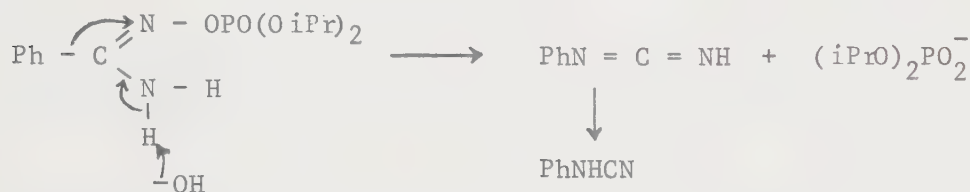
## 1.1. INTRODUCTION.

### 1.1.1. Résumé des travaux antérieurs sur les amidoximes.

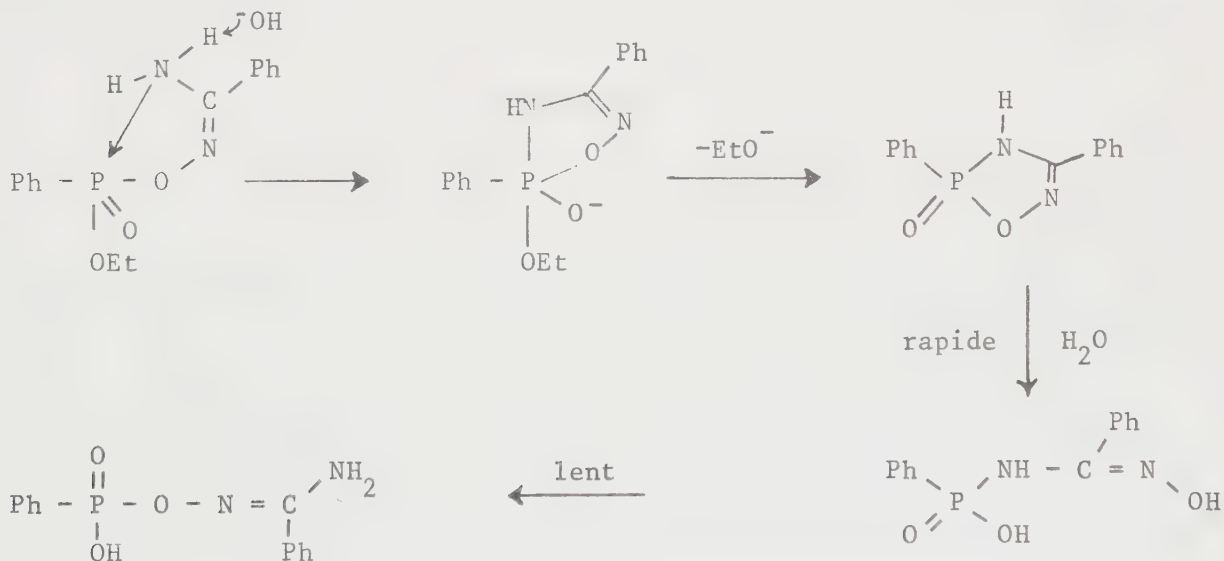
Plapinger et Owens (18) ont isolé des amidoximes O-phosphorylées, stables en milieu neutre, selon la réaction :



Hudson et Woodcock(19) ont étudié la solvolysé alcaline d'esters O-phosphorés d'amidoximes. Les amidoximes O-phosphorylées subissent le réarrangement de Tiemann en milieu basique avec formation de N-phénylcyanamide



L'ester O-phosphonique de la benzamidoxime subit une perte rapide d'éthanol en milieu basique. Les auteurs pensent que cette réaction se fait par un intermédiaire (ou état de transition) du phosphore pentacoordiné selon la réaction :



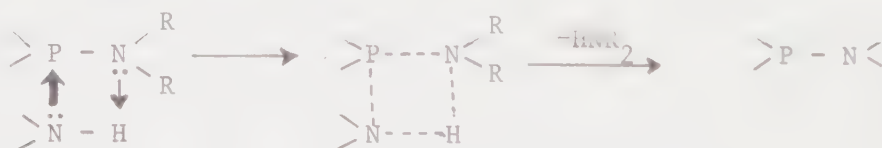
Dornow et Fisher (17) mentionnent sans commentaire qu'ils ont obtenu des chlorhydrates d'imine  $(\text{Ph})_2\text{C} = \text{NH}$ ,  $\text{HCl}$  et d'amidine  $\text{Ph}-\text{C} = \text{NH}$ ,  $\text{HCl}$ , par action de la dichlorophénylphosphine respectivement sur  $\overset{\text{NHPh}}{\text{N}}$  la benzophenoneoxime et la N-phenylbenzamidoxime. Ces réactions sont effectuées sans base tertiaire pour piéger l'acide chlorhydrique formé.

### 1.1.2. Généralités sur l'aminolysé de l'acide et des chlorophosphines.

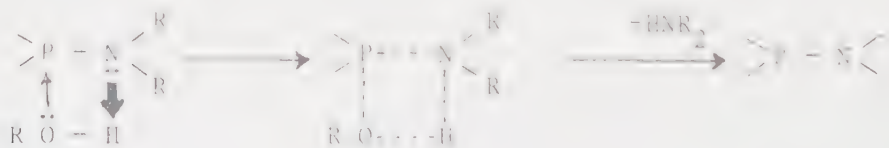
a) Les mises au point de Burgada (20) montrent que les aminophosphines sont des réactifs très utilisés depuis une quinzaine d'années dans la chimie du phosphore trivalent. Dans le motif  $\text{P}^{(\text{III})}\text{N}$ , le phosphore est une base plus molle que l'azote. On peut donc classer les réactions des aminophosphines d'après le caractère du réactif qui leur est opposé.

1/ Lorsque le réactif est un acide mou (oxygène, soufre, halogénure d'alcoyle etc...) le phosphore, base molle, réagit comme centre nucléophile par son doublet.

2/ Lorsque le réactif est un acide dur ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{ROH}$ , carbone carboxylique dans  $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$  etc...) l'azote, base dure, réagit par son doublet, et le phosphore réagit comme un centre électrophile. Les facteurs qui influent sur les vitesses des réactions d'alcoolyse et d'aminolyse de la liaison  $\text{P}-\text{N}$  semblent différents : c'est ainsi que d'après Lafaille et coll. (21), la vitesse d'aminolyse augmente avec le pouvoir nucléophile de la base :



Par contre selon les mêmes auteurs (22) la vitesse de l'alcoolyse croît avec l'acidité de l'alcool :



3/ Quand le réactif électrophile n'est pas nettement dur ou mou, la réaction dépend de l'environnement du groupement  $>\text{P}-\text{N}$ .

Nous pensons que l'action des aminophosphines sur les amidoximes se rapporte au deuxième type de réaction. Dans les amidoximes simples et N-substituées, le groupement oxime plus nucléophile que le groupement amino réagit le premier. On obtient dans ce cas des composés du phosphore tétracoordiné. Avec les amidoximes O-substituées, seul le groupement amino réagit en donnant des composés du phosphore tricoordiné.

b) Les chlorophosphines sont des réactifs utilisés depuis plus longtemps que les aminophosphines. Le phosphore y est très fortement électrophile : les groupements oxime et amino des amidoximes simples et N-monosubstituées réagiront avec le trichlorure de phosphore pour donner des composés cycliques du phosphore tricoordiné, observables en RMN de  $^{31}\text{P}$ . Avec les monochlorophosphines, seule la fonction oxime réagit.

## 1.2. ACTION DES AMINOPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES SIMPLES.

Au cours de notre travail nous avons utilisé des monoaminophosphines du type  $\text{R}_2\text{P-NMe}_2$ ,  $\begin{bmatrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{bmatrix} > \text{P-NMe}_2$ , des diaminophosphines du type  $\text{R-P(NMe}_2)_2$  et la tris(diméthylamino)phosphine, qui s'est révélée être l'aminophosphine la plus réactive.

Lors de l'action des aminophosphines avec les amidoximes simples, la fonction oxime réagit toujours avant le groupement amino ; nous n'avons pas isolé de composés hétérocycliques pentaatomiques dans lesquels ces deux fonctions ont réagi simultanément avec le phosphore.

### 1.2.1. Tris(diméthylamino)phosphine

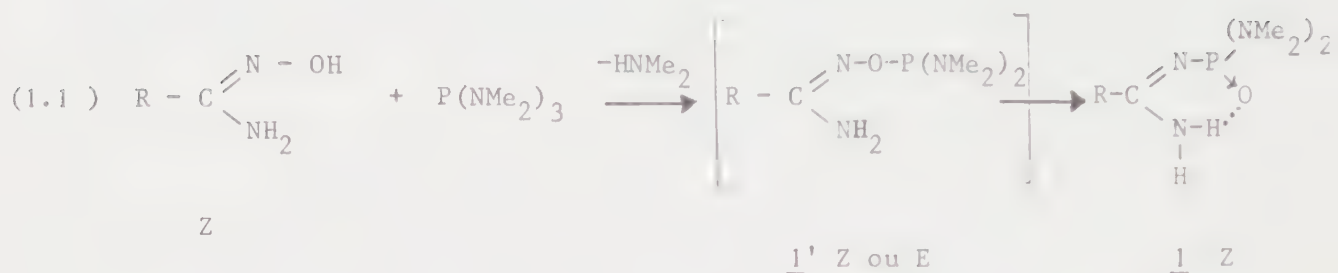
Par action de la tris(diméthylamino)phosphine sur les amidoximes simples, nous avons isolé les composés 1 et 2 du phosphore tétracoordiné, dont les déplacements chimiques en RMN de  $^{31}\text{P}$  sont respectivement situés vers -23 ppm et vers (-5 à -1 ppm).

Les proportions des composés 1 et 2 dépendent essentiellement de la température de la réaction : à froid on obtient presque exclusivement les composés 1 ; à chaud (80 °C) on obtient un mélange des composés 1 et 2 dans le rapport 2 : 1 (proportions calculées à partir du spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  du mélange brut).

La formation de ces produits peut s'expliquer par des réactions de desoxygénation intra ou intermoléculaire de composés du phosphore trivalent.

#### 1.2.1.1. Etude des composés 1.

Les composés 1 sont obtenus selon la réaction globale :



Des composés analogues aux composés 1 ont été obtenus à partir d'amidines ou de guanidines (cf. paragraphes 2.1.2 et 2.1.3).

## NOMENCLATURE -

On peut considérer ces produits comme des dérivés N-phosphinylés des amidines. Selon la règle C-951-3, on accole à l'azote du groupement  $\text{NH}_2$  l'indice 1 ( $\text{N}^1$ ), et l'indice 2 à l'azote du groupement  $=\text{NH}$  ( $\text{N}^2$ )

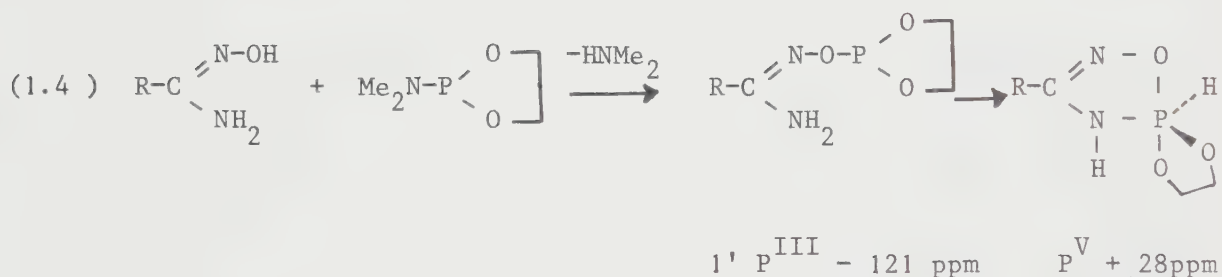
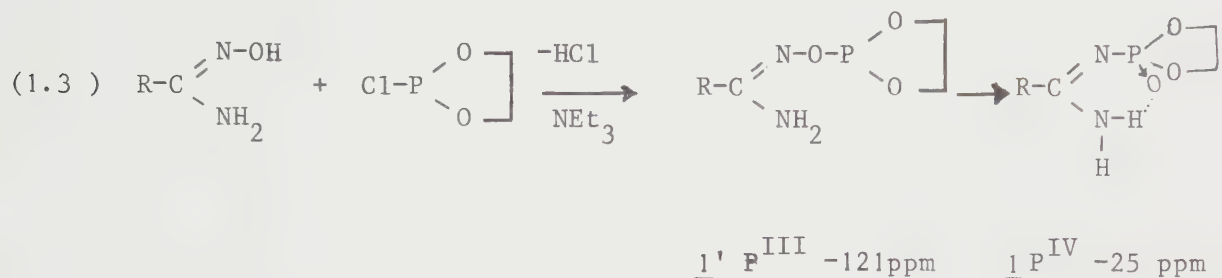
[bis(diméthylamino)phosphinyl] amidines.

Mécanisme proposé.

En étudiant l'action d'oximes et d'esters d'acides hydroxamiques avec les chlorophosphites, Kruglyak et coll. (23) ont montré que l'enchaînement  $\text{>P-O-N=C<}$  est instable. Il se forme d'abord un composé du phosphore trivalent (A) qui s'isomérise en composé du phosphore tétracoordiné (B) dès que la température est supérieure à 0 °C :

Ces auteurs ne proposent pas de mécanisme pour expliquer le passage de (A) en (B).

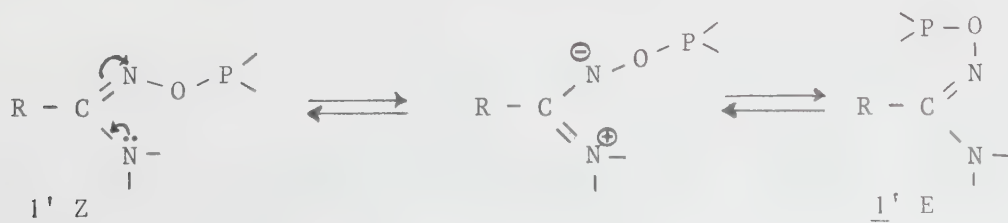
En faisant la réaction (1.1) à froid, ou en utilisant la chloro bis-(diméthylamino)phosphine au lieu de la tris(diméthylamino)phosphine, on obtient toujours les composés 1, sans observer l'intermédiaire 1'. Cependant si on fait réagir à froid sur une amidoxime simple un chloro-2 ou un amino-2 dioxaphosphorane-1,3,2 on observe pendant quelques heures en RMN de  $^{31}\text{P}$ , un composé du phosphore tricoordiné, qui peut donner soit un composé du phosphore tétracoordiné [ réaction (1.3) ], soit un composé du phosphore pentacoordiné [ réaction (1.4) ].



Ces réactions nous paraissent être des arguments pour dire que les composés 1 de la réaction (1.1), proviennent de l'isomérisation du  $\text{P}^{\text{III}}$  1'.

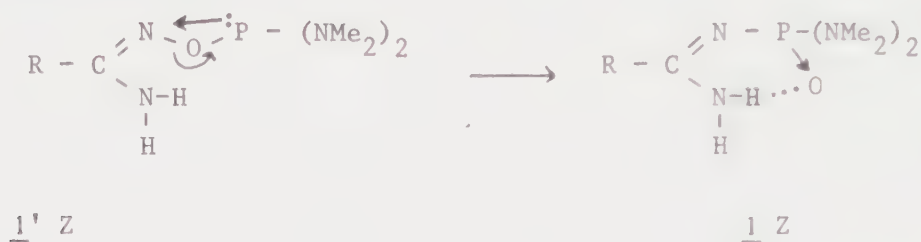
L'existence d'une liaison hydrogène entre un hydrogène du groupement amino et l'oxygène du groupement phosphoryle, mise en évidence par les spectres de RMP et d'absorption IR des composés 1 (cf. 2.1.2. et 2.1.3.), nous suggère que ces dérivés ont la même configuration Z que l'amidoxime de départ [Exner (10)]. Cependant nous ignorons la configuration de l'intermédiaire 1'.

Nous pensons que le passage de l'isomère 1' Z à l'isomère 1' E est très facile, probablement par l'intermédiaire d'une forme ionique due à la délocalisation du doublet de l'azote du groupement amino.



Pour expliquer la formation des composés 1' Z dans la réaction (1.1), on peut envisager deux mécanismes : un processus intramoléculaire avec conservation de la configuration Z et un processus intermoléculaire avec inversion de la configuration E.

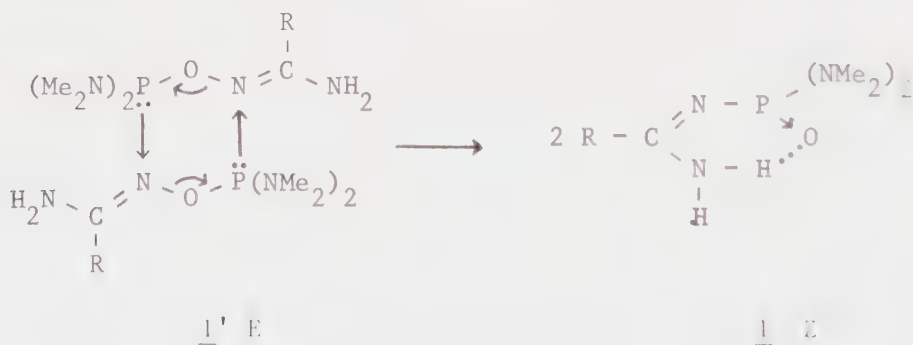
#### Processus intramoléculaire.



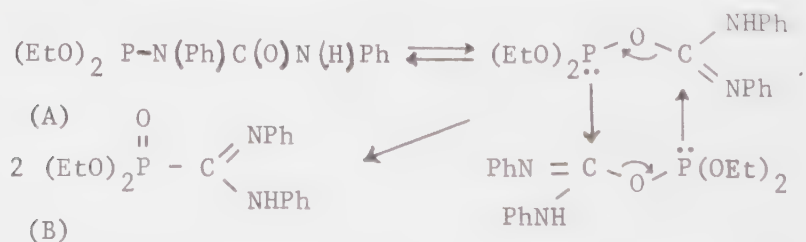
Dans la réaction de désoxygénation intramoléculaire de 1' Z, le doublet du phosphore attaque l'azote de la fonction oxime, tandis que la liaison N-O se coupe pour donner le groupement phosphoryle du composé 1 Z.

#### Processus intermoléculaire.

Par un mécanisme concerté à six centres, la réaction de désoxygénation intermoléculaire entre deux molécules de 1' E peut conduire au composé 1 Z



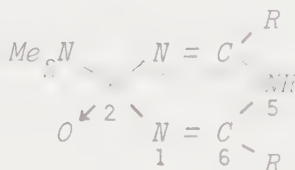
Un tel mécanisme serait comparable à l'isomérisation du phosphoramidite A, provenant de l'action du phénylisocyanate sur le phénylaminodiéthylphosphite, qui donne un phosphonate B. Une étude cinétique faite par Hudson et Mancuso (24) suggère que cette réaction est du second ordre.





## NOMENCLATURE

Nous préférons appeler les dérivés 2, selon la règle B.1.1., des dihydro-2,5 di R-4,6 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinnes-1,3,5,2



Exemple : Si  $R = C_6H_5$ , ce sera le dihydro-2,5 diphényl-4,6 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinne-1,3,5,2.

## Mécanisme de la réaction (1.5 )

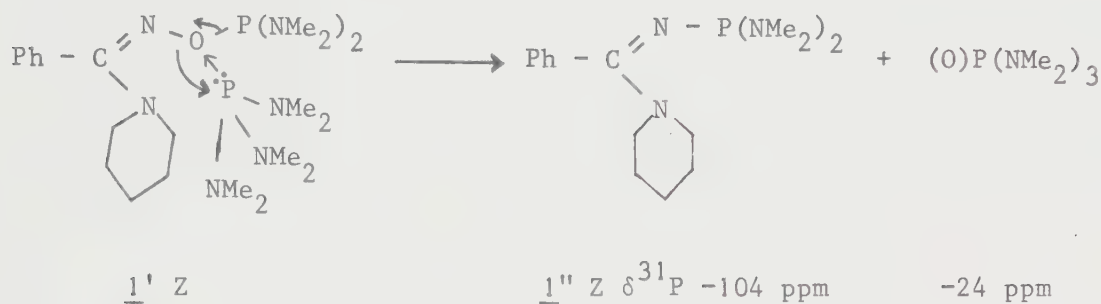
Avant d'aborder le mécanisme de cette réaction, on peut faire un certain nombre de remarques.

1°/ La formation de l'oxyde de tris(diméthylamino)phosphine  $(O)P(NMe_2)_3$ , a été mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse : Aerograph A 90P, gaz vecteur hélium, détection par thermistances, colonne SE 30 sur chromosorb ( $d_2$ ).

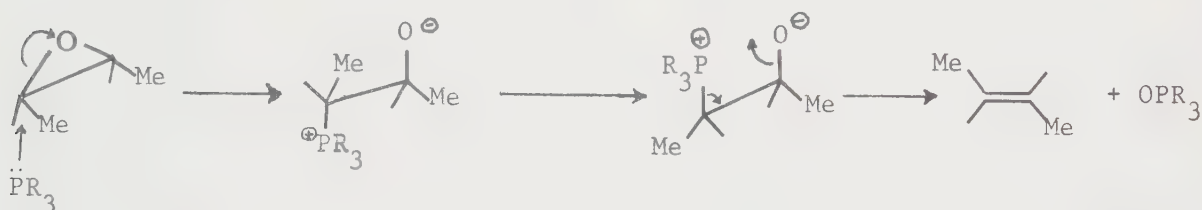
2°/ Lors de l'action de la tris(diméthylamino)phosphine, à 80 °C, sur certaines amidoximes N,N-disubstituées, il se forme du  $OP(NMe_2)_3$  et un composé du phosphore tricoordiné observé en RMN de  $^{31}P$ , que nous pensons être une  $N^2$ -[bis(diméthylamino)phosphino] amidine. Le déplacement chimique de ce composé est identique à celui de la  $N^1$ ,  $N^1$ -diméthyl  $N^2$ -[bis (diméthylamino)phosphino] benzamidine, qui a été isolée au cours d'une autre réaction (cf. 1.3.1)

La formation de  $OP(NMe_2)_3$  pourrait être due à une attaque électrophile de l'oxygène de l'intermédiaire 1' par  $P(NMe_2)_3$ . Si on suppose que 1' a la con-

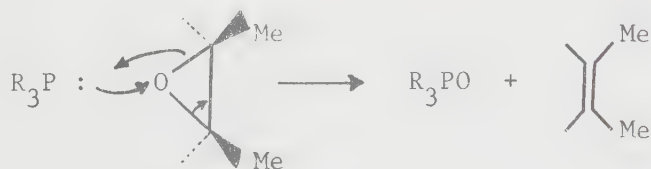
figuration Z, on obtiendra un nouveau composé du phosphore tricoordiné 1'' de même configuration Z :



Boskin et Denney (26) ont montré que l'enlèvement d'un atome d'oxygène d'un époxyde par une phosphine tertiaire est stéréospécifique. Le produit principal résulte de l'attaque sur le carbone, avec inversion de configuration suivant la réaction :



Pour expliquer que 28% de l'oléfine provenant de l'oxyde de butène-2 cis, a la même configuration que le produit de départ, ils ont proposé un autre mécanisme, faisant intervenir une attaque biphilique sur l'oxygène



Nous pensons que la formation de  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  peut s'interpréter par ce dernier mécanisme.

La formation des composés 2 peut donc s'expliquer par le mécanisme suivant (Fig. 1.1) :

- réaction (1.5.1) - La première étape de la réaction conduit à la formation du composé du phosphore tricoordiné 1' Z en équilibre avec 1'E.

- réaction (1.5.2) - Le composé 1' (Z ou E) subit une réaction de désoxygénation intermoléculaire par  $P(NMe_2)_3$ , pour donner  $OP(NMe_2)_3$  et un composé du phosphore tricoordiné 1'' de même configuration (Z ou E)
- réaction (1.5.3) - Une deuxième molécule d'amidoxime réagit sur le composé 1'' pour donner un composé du phosphore tricoordiné 1''' qui s'isomérise en composé du phosphore tétracoordiné 1'''', comme dans la réaction (1.1.).
- réaction (1.5.4) - Le composé 1'''' (Z), par cyclisation intramoléculaire, avec départ d'ammoniac, donne le composé 2;

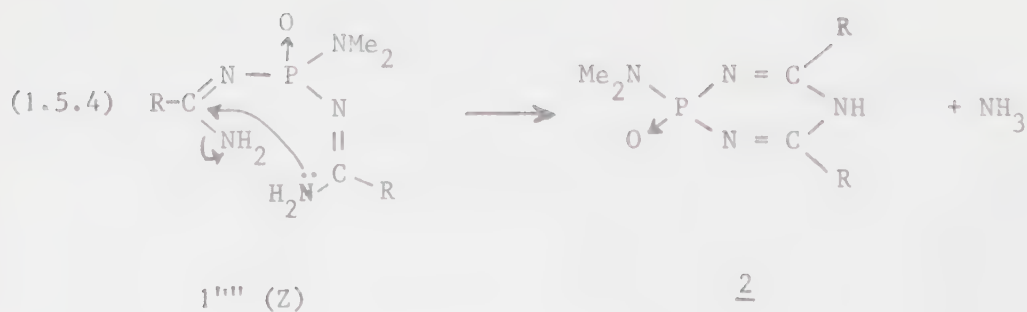
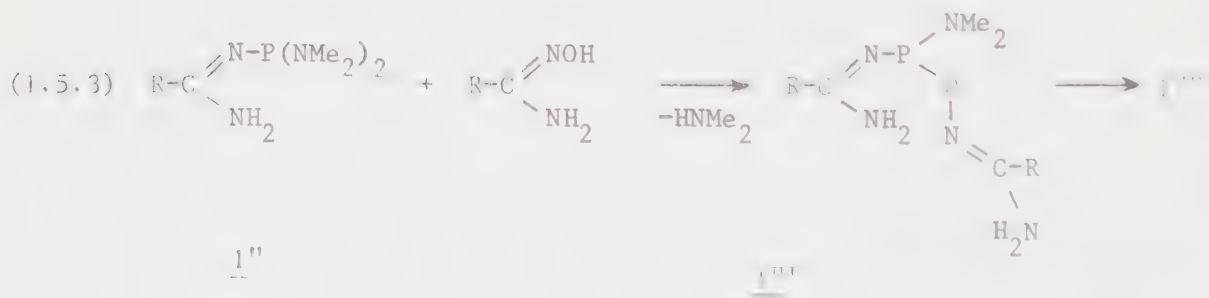
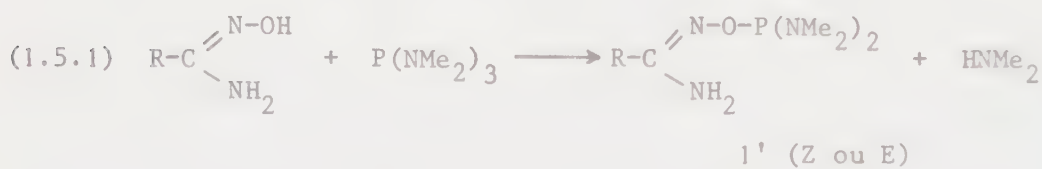
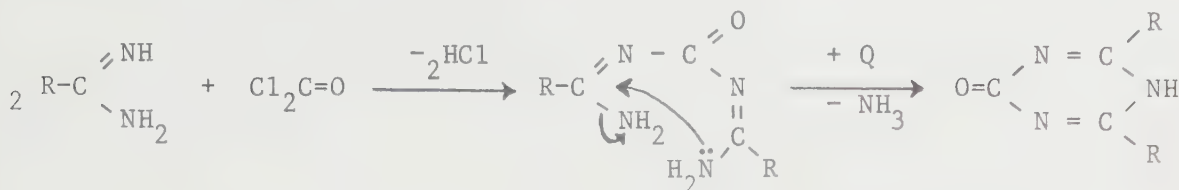
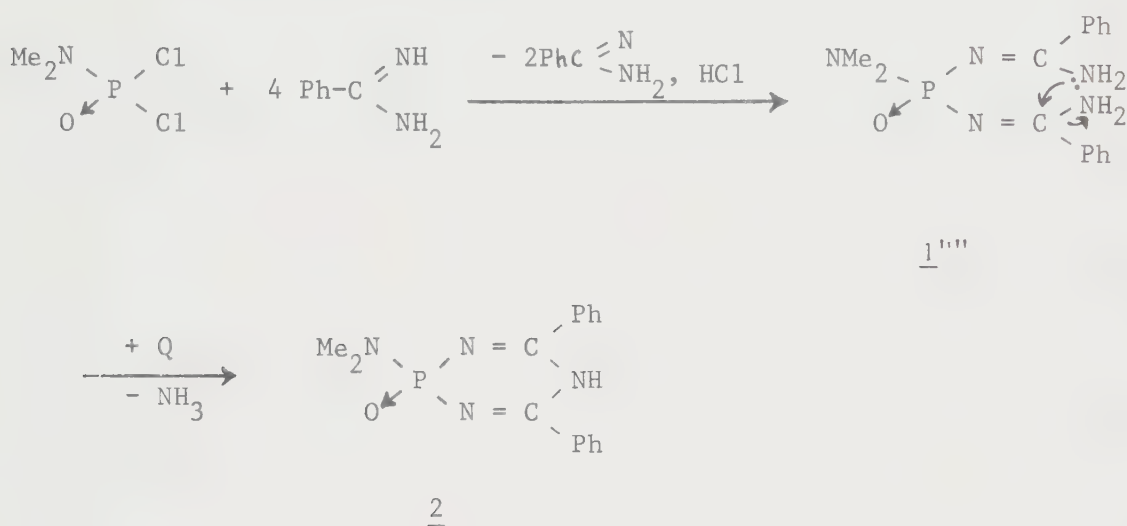


Fig. 1.1 : Mécanisme de formation des composés 2.

La réaction de cyclisation (1.5.4) a déjà été observée par Pinner (27) lors de l'action du phosgène sur les amidines :



Nous l'avons également observée, en faisant agir la benzamidine sur l'oxyde de dichlorodiméthylaminophosphine :



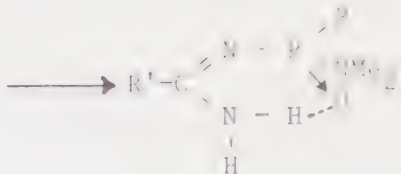
Le composé 1'''' a été observé en RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  -16 ppm). En chauffant ce dérivé dans le toluène à ébullition, on observe un dégagement d'ammoniac, et on obtient le dérivé 2 ( $\delta$   $^{31}\text{P}$  -1 ppm).

### 1.2.2. Action des diaminophosphines et monoaminophosphines.

Nous avons utilisé un certain nombre de diaminophosphines du type  $\text{R}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$  et d'aminophosphines du type  $\text{R}_2\text{P}-\text{NMe}_2$  et  $\left[ \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \end{array} \right] \text{P}-\text{NMe}_2$ . Parfois, nous n'avons pas isolé les produits de réaction, nous contentant de les caractériser par leur déplacement chimique en résonance magnétique de  $^{31}\text{P}$ .

#### 1.2.2.1. Diaminophosphines $\text{RP}(\text{NMe}_2)_2$

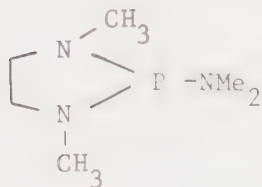
Le substituant R est un groupement méthyle ou méthoxyle. Quelles que soient les conditions expérimentales de température et de solvant, on obtient seulement des composés analogues à 1, probablement par une réaction de désoxygénation comparable à la réaction (1.1).



1 Z

## 1 Z

et  $\text{OCH}_3$ ) et trois aminophosphines cycliques :  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \right]_3\text{P-NMe}_2$  ,  $\left[ \text{C}_5\text{H}_5 \right]_3\text{P-NMe}_2$

 $\text{CH}_3$ 

réaction (1.1) et conduisent à des composés du phosphore tétracoordiné 1.

cycle dioxaphospholane-1,3,2 stabilise le dérivé du phosphore tricoordiné 1',

 $^{31}\text{P} + 28 \text{ ppm}$

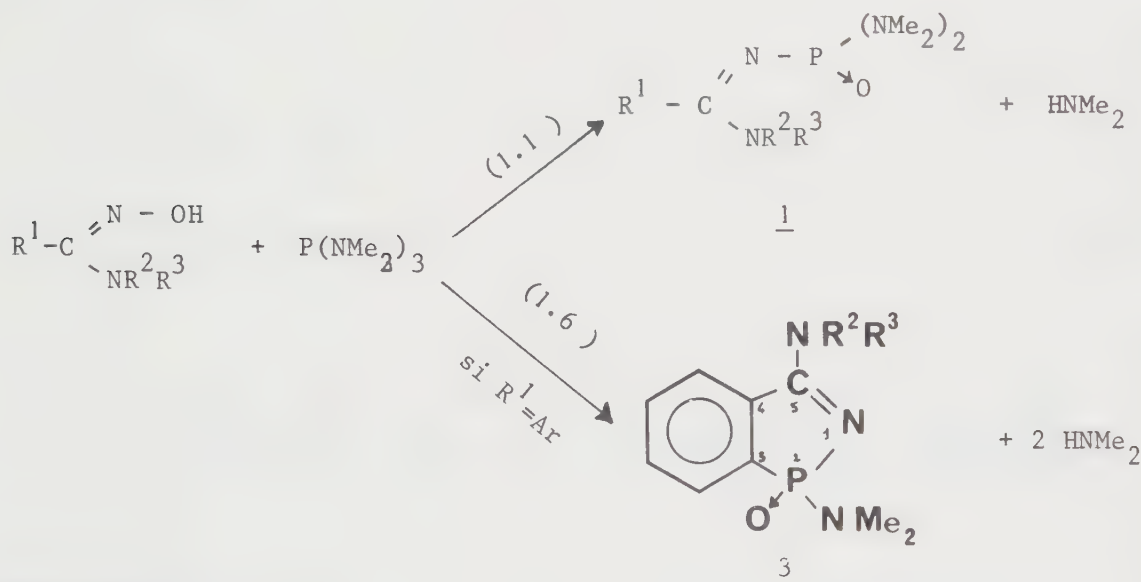
Cette réaction est favorisée par un solvant polaire : chlorure de méthylène ou acétonitrile ; nous l'étudierons plus en détail dans le chapitre III.

Avec les autres aminophosphines, on obtient à nouveau la réaction (1.1) ; l'intermédiaire du phosphore trivalent 1' n'est plus observé en RMN de  $^{31}\text{P}$ .

### 1.3. ACTION DES AMINOPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES N-SUBSTITUEES.

#### 1.3.1. Tris(diméthylamino)phosphine.

Les amidoximes N-substituées donnent avec la tris(diméthylamino)phosphine des composés analogues à 1, réaction (1.1), et des composés 3, réaction (1.6). Les proportions des composés 1 et 3 dépendent des substituants  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  de l'amidoxime (cf. tableau 1.1).



#### NOMENCLATURE -

Les composés 3 sont des dérivés du benzo-(3,4) oxo-2 azaphospholène-1,2,5. Par exemple si  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ , le composé 3 s'appellera le diméthylamino-2 diéthylamino-5 benzo-(3,4) oxo-2 azaphospholène-1,2,5.

| R <sup>1</sup>                                                          | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | COMPOSE <u>1</u>      |     | COMPOSE <u>3</u>      |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----|-----------------------|-----|
|                                                                         |                               |                               | $\delta^{31}\text{P}$ | %   | $\delta^{31}\text{P}$ | %   |
| n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | - 16                  | 100 |                       |     |
| CH <sub>3</sub>                                                         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | - 19                  | 100 |                       |     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | - 18                  | 100 |                       |     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                           | CH <sub>3</sub>               | H                             | - 16                  | 70  | - 46                  | 30  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                           | tBu                           | H                             | - 17                  | 70  | - 45                  | 30  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (ou<br>p-RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |                       |     | - 41                  | 100 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                           | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                       |     | - 41                  | 100 |

TABLEAU 1.1

Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et pourcentages des composés 1 et 3 obtenus par action de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  sur les amidoximes N-substituées .

On obtient les composés 3 à condition que l'amidoxime soit :

1/ aromatique

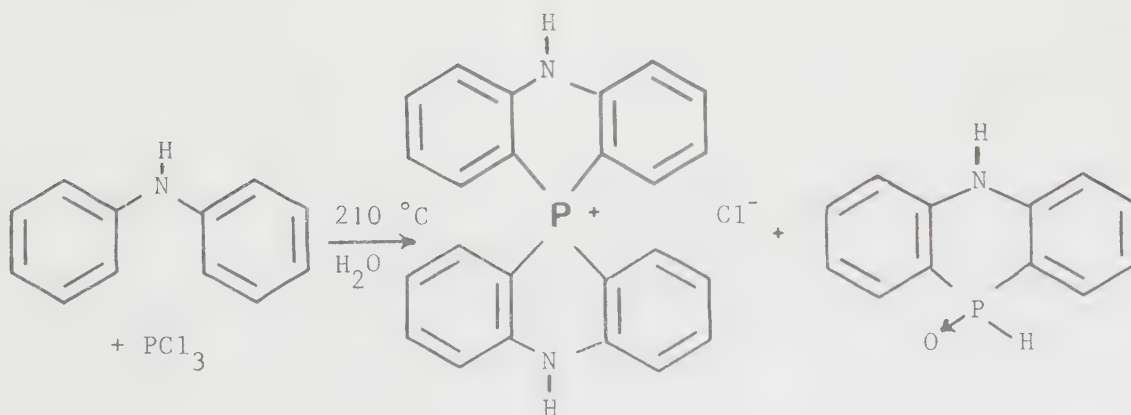
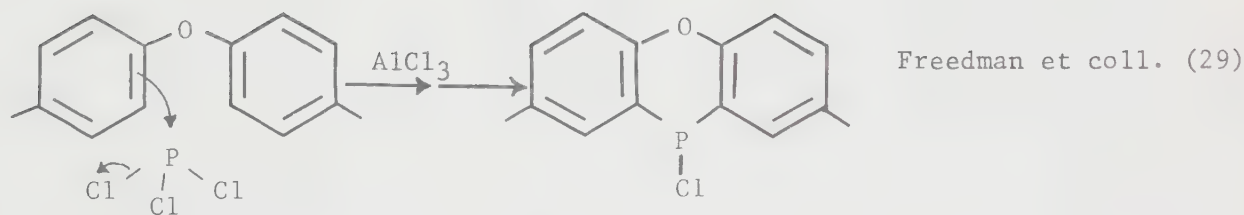
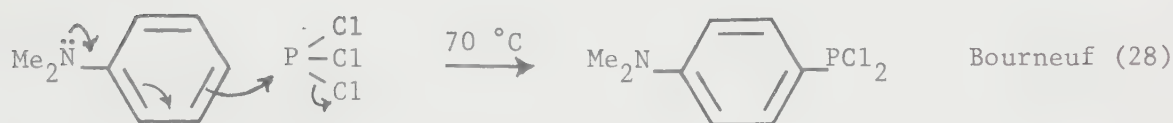
2/ N,N-disubstituée : R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> = groupements alkyles

Lorsque l'amidoxime aromatique est N-monosubstituée, la nature du substituant modifie le rendement en composé 3 : si R<sup>2</sup> est un groupement aliphatique (CH<sub>3</sub> ou tBu) on obtient seulement 30% de composé 3, si R<sup>2</sup> est un substituant aromatique (R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), il ne se forme pas de composé 3.

Lors de l'action des amidoximes N-mono et N,N-disubstituées avec la tris(diméthylamino)phosphine, on s'attendrait à la formation de composés 1 : en effet, si on fait réagir le chloro-2 ou le diméthylamino-2 dioxaphosphola-

ne-1,3,2 sur la N,N-diéthylbenzamidoxime, on observe en RMN de  $^{31}\text{P}$  comme dans la réaction (1.3), un composé du phosphore trivalent à -121 ppm, qui s'isomérise en quelques heures en un composé du phosphore tétracoordiné ( $\delta^{31}\text{P}$  - 21ppm). Ceci indique que la fonction oxime réagit la première, comme dans les amidoximes simples. Or la réaction (1.6.) ne conduit pas aux composés 1, mais aux composés 3, dans lesquels il y a formation d'une liaison C-P.

La création d'une telle liaison a déjà été mentionnée dans la littérature, mais seulement à partir d'halogénophosphines. C'est ainsi que l'action du trichlorure de phosphore sur des amines ou des éthers aromatiques s'explique par une attaque nucléophile, sur l'atome de phosphore, d'un carbone situé en ortho ou en para de la fonction amine ou éther.



A notre connaissance la réaction (1.6.) est le seul exemple d'obtention d'une liaison C-P, à partir d'une aminophosphine et d'un composé aromatique.

### Mécanisme proposé

On peut décomposer la réaction (1.6) en plusieurs étapes (Fig. 1.2)

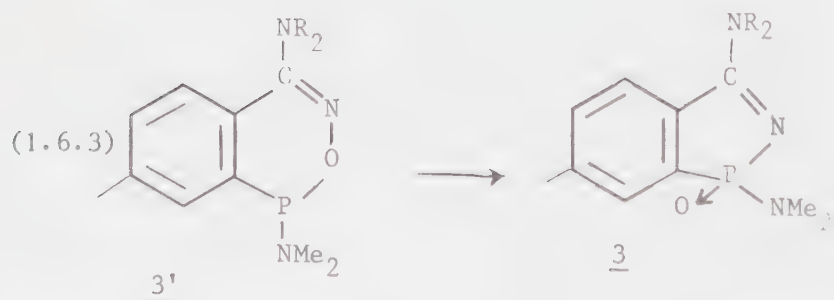
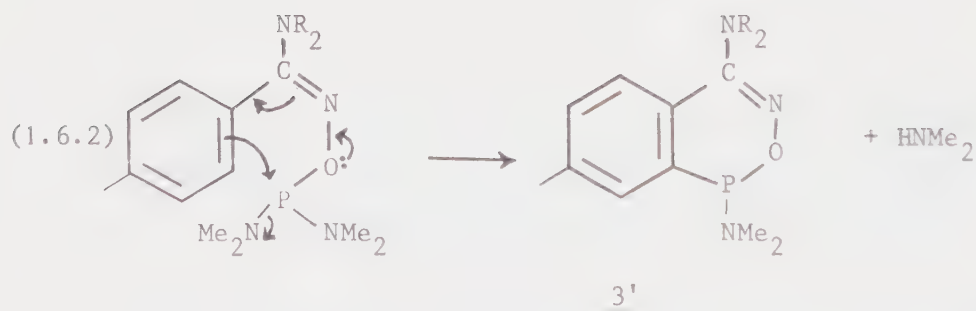
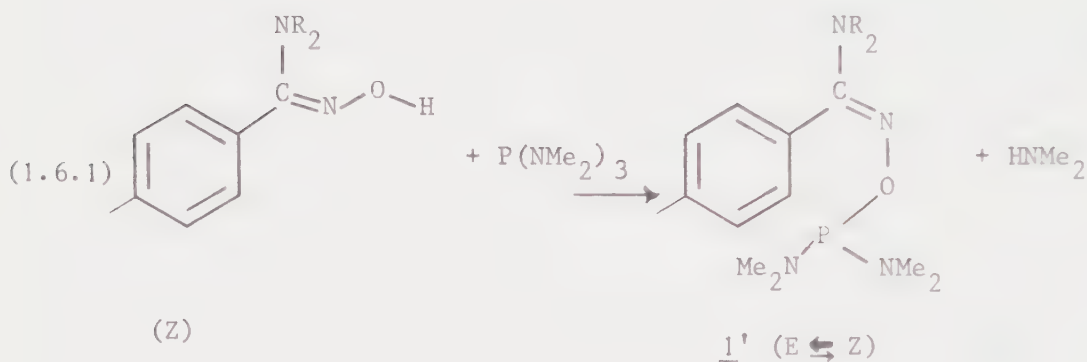
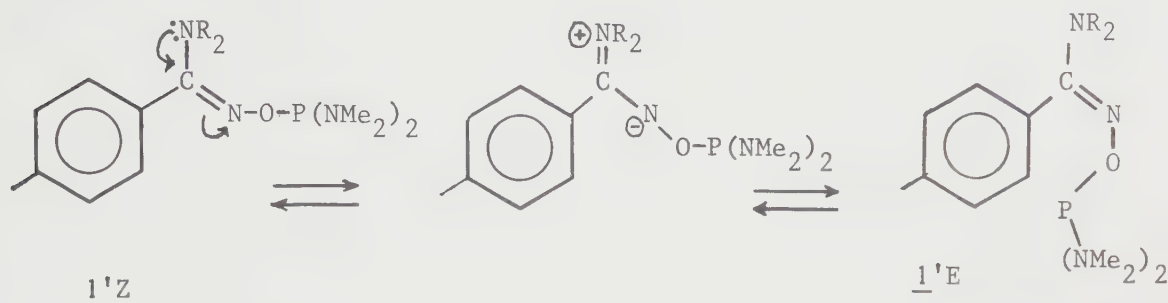


Fig. 1.2: Mécanisme de formation des composés 3.

- réaction (1.6.1.) - Comme dans la réaction (1.1), conduisant aux dérivés 1, la fonction oxime réagit la première avec la tris(diméthylamino)phosphine, pour donner le composé du phosphore tricoordiné 1'. On a déjà mentionné la possibilité d'existence de l'équilibre 1'Z  $\rightleftharpoons$  1'E. Le déplacement de cet équilibre vers l'isomère 1'E est favorisé par la délocalisation du doublet de l'azote du groupement  $\text{NR}_2$ , et peut-être par l'encombrement stérique des groupements  $\text{NR}_2$  et  $\text{O-P-(NMe}_2)_2$ .

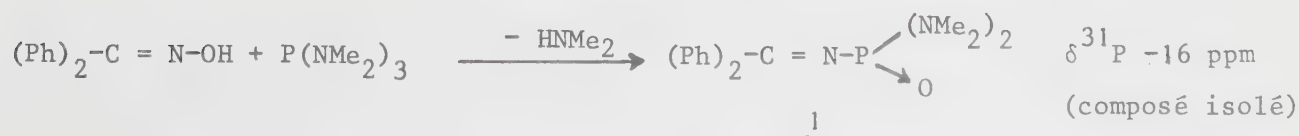


- réaction (1.6.2) - L'atome de phosphore de l'isomère 1'E subit une attaque nucléophile du carbone situé en ortho, du cycle benzénique, avec départ de diméthylamine, et formation du composé du phosphore tricoordiné 3'. Cette attaque est favorisée, sans doute, par la délocalisation d'un doublet de l'oxygène, et des électrons  $\pi$  de la double liaison  $\text{C=N}$ .
- réaction (1.6.3) - Le composé 3' s'isomérisé en composé du phosphore tétra-coordiné 3, par une réaction de dés-oxygénation qui est soit intra, soit inter-moléculaire. Nous n'avons aucun argument en faveur de l'un ou l'autre mécanisme.

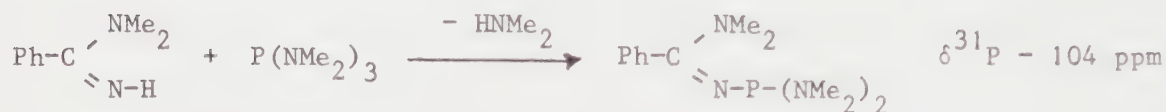
#### Remarques sur la réaction (1.6)

1/ Nous avons fait réagir la tris(diméthylamino)phosphine sur d'autres composés aromatiques, ayant soit un groupement oxime, soit un groupement dialkylamino.

- $\text{P(NMe}_2)_3$  ne réagit pas avec la N,N-diéthylaniline pendant plusieurs heures à 140 °C alors que  $\text{PCl}_3$  réagit à 70 °C [réf. (28)] .
- La benzophénoneoxime ne donne pas de réaction de cyclisation semblable à (1.6) ; seule la fonction oxime réagit et donne une réaction comparable à (1.1)



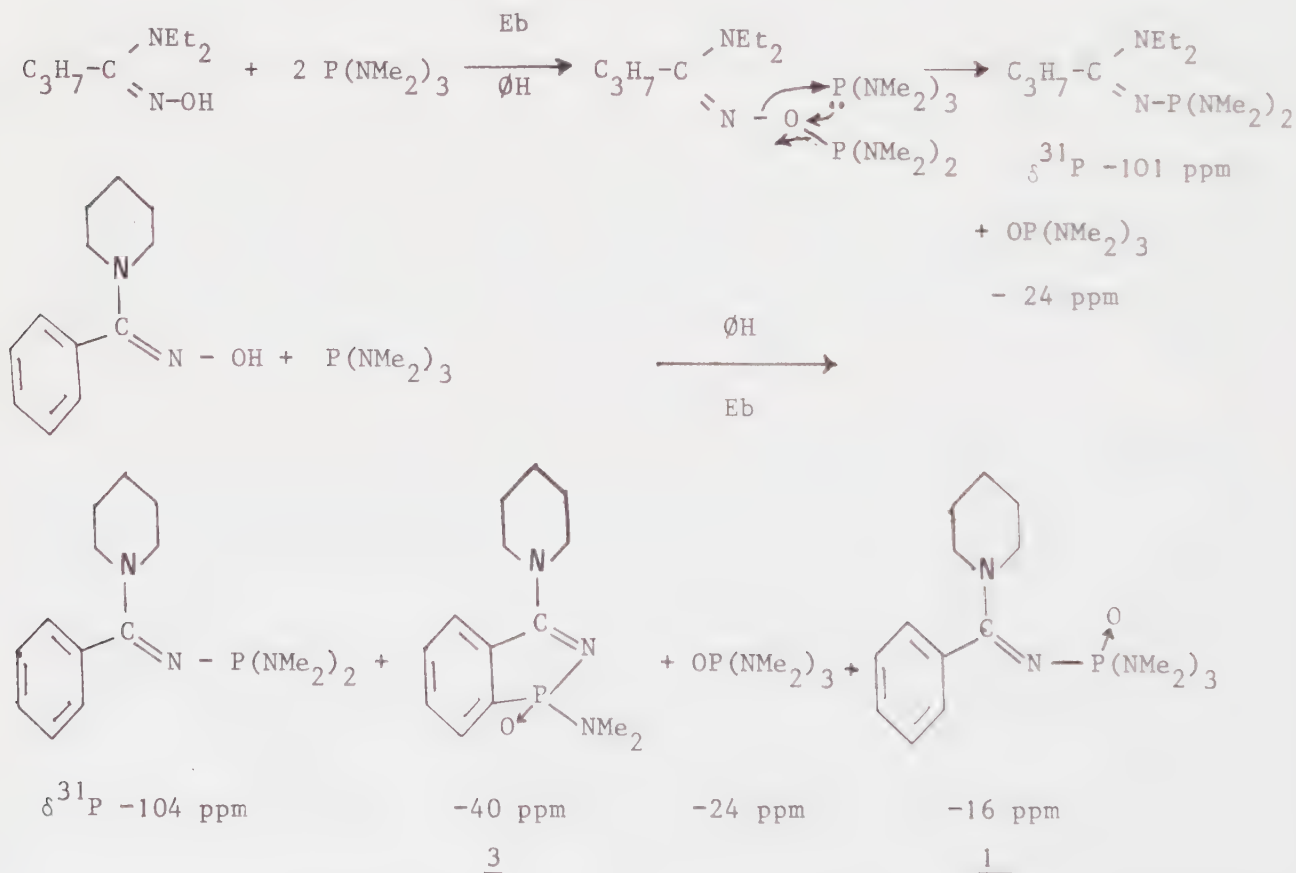
- La N,N diméthylbenzamidine ne donne pas de réaction de cyclisation; seule la fonction imine réagit pour donner un composé du phosphore tricoordiné (produit isolé).



Ainsi, pour le moment, nous n'avons pas trouvé d'autres composés donnant la réaction (1.6).

## 2/ Influence de la température sur la stabilité de 1'.

Quand on fait réagir la tris(diméthylamino)phosphine avec certaines amidoximes N,N-disubstituées, à ébullition du benzène, le réactif phosphoré donne une réaction de dés-oxygénation intermoléculaire du composé du phosphore tricoordiné 1', avec formation de  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ , comme pour les amidoximes simples [cf. réaction (1.5.2)].



Dans cette dernière réaction les quatre composés sont en proportions à peu près égales, en particulier les composés 1 et 3. Un chauffage prolongé de

la solution n'augmente pas les proportions de 3 aux dépens de 1. Ceci nous paraît être un argument pour dire que la cyclisation se fait par l'intermédiaire du composé du phosphore tricoordiné 1'E (1.6.3), et non pas du composé du phosphore tétracoordiné 1 (\*).

En refaisant ces réactions à froid, on n'observe plus la formation des composés du phosphore tricoordiné, et de  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  : avec la première amidoxime on obtient le composé 1 exclusivement ; avec la deuxième amidoxime on obtient le composé 3 exclusivement.

### 3/ Influence des substituants du noyau aromatique.

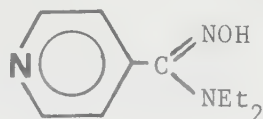
Nous avons étudié l'influence, sur la réaction (1.6), d'un substituant R situé en para, dans le cas des amidoximes aromatiques N,N-disubstituées.

Avec  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$  il se forme uniquement le composé 3.

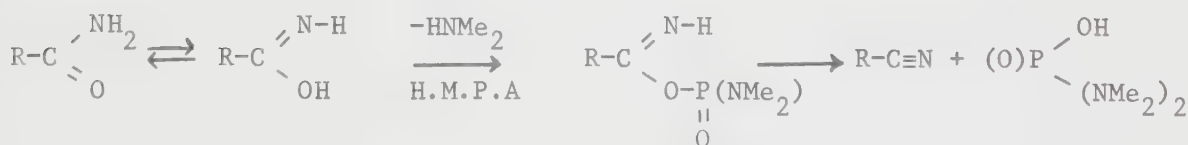
Avec  $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , la réaction est plus complexe, même à froid.

On observe, en RMN de  $^{31}\text{P}$ , deux signaux à -38 ppm et à -15 ppm, attribuables à 3 et 1, et deux signaux à -24 et -7 ppm non attribués.

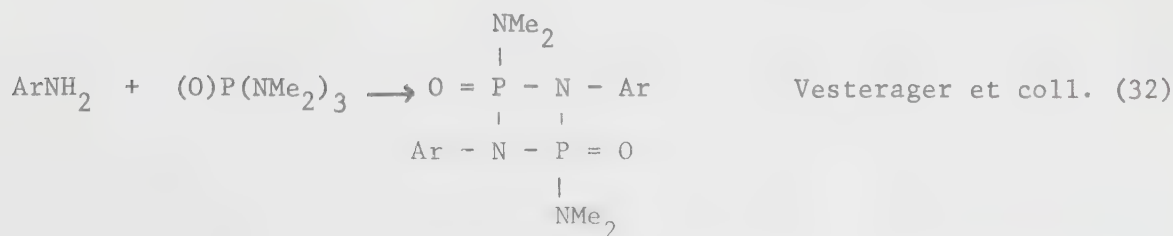
Nous avons également fait réagir la tris(diméthylamino)phosphine, sur la N,N-diéthyl p-pyridinamidoxime :



(\*) Il existe quelques exemples de coupure de liaison  $\text{P}^{\text{IV}}-\text{NR}_2$  avec certains réactifs à hydrogène mobile ; ces réactions ont lieu principalement avec  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  (H.M.P.A.), à des températures de 220-260 °C.



Monson et coll. (31)



En faisant la réaction à froid, on observe, en RMN de  $^{31}\text{P}$ , deux signaux à -39 ppm (2/3) et à -15 ppm (1/3), attribuables respectivement aux composés 3 et 1. La diminution en rendement des composés 3 peut s'expliquer dans ce cas, par la présence de l'atome d'azote pyridinique qui diminue le caractère nucléophile des carbones du cycle aromatique.

### 1.3.2. Action des diamino et monoaminophosphines.

#### 1.3.2.1. Diaminophosphines.

Nous avons fait réagir deux aminophosphines du type  $\text{R-P}(\text{NMe}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  et  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) sur des amidoximes aromatiques N,N-disubstituées. Nous n'avons pas isolé les produits formés. A froid dans le chlorure de méthylène, il se forme deux composés du phosphore tétracoordiné en proportions sensiblement égales.

$\text{R} = \text{CH}_3$  deux signaux à -37 et à -26 ppm

$\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$  deux signaux à -43 et à -14 ppm

Les signaux à champ faible peuvent être attribués à la présence de dérivés cycliques analogues à 3, et les signaux à champ fort attribués à des composés analogues à 1.

Si on effectue la réaction dans le benzène, à ébullition, seuls apparaissent, en RMN de  $^{31}\text{P}$ , les signaux à champ fort, attribuables aux composés 1.

#### 1.3.2.2. Diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2.

L'action du diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes aromatiques N,N-disubstituées a été suivie en RMN de  $^{31}\text{P}$ . On observe un signal à -121 ppm, attribué au composé du phosphore tricoordiné 1'. Au bout de quelques heures, ce signal disparaît au profit d'un composé du phosphore tétracoordiné 1 ( $\delta^{31}\text{P}$  -21 ppm), provenant vraisemblablement de l'isomérisation de 1', comme dans la réaction (1.1).

### 1.4 ACTION DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES SIMPLES ET N-SUBSTITUÉS.

L'étude de l'action des chlorophosphines sur les amidoximes est actuellement en cours (\*). Les composés du phosphore trivalent qui se forment sont peu stables à température ordinaire. Néanmoins à partir de ces dérivés, nous

(\*) Travail en cours en collaboration avec C. Fabas.

avons pu isoler des spirophosphoranes à liaison P-H.

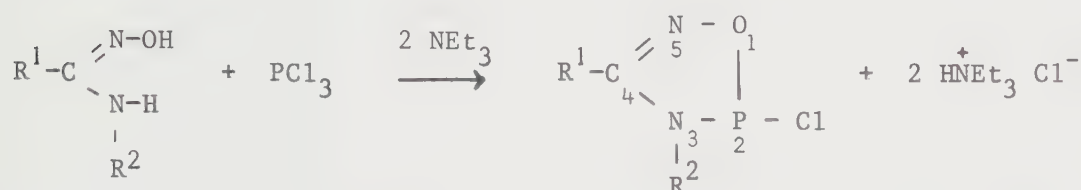
Nous présentons seulement l'action du trichlorure de phosphore et des monochlorophosphines ou phosphites du type  $R_2P-Cl$  ou  $\begin{bmatrix} O \\ \vdots \end{bmatrix} P-Cl$  sur les amidoximes.

L'action des dichlorophosphines conduit à des polymères que nous n'avons pas étudiés.

#### 1.4.1. Action des chlorophosphines sur les amidoximes simples et N-alkylées.

##### 1.4.1.1. Trichlorure de phosphore.

Les amidoximes simples et N-monoalkylées réagissent sur le trichlorure de phosphore, pour donner un composé cyclique du phosphore tricoordiné selon la réaction :



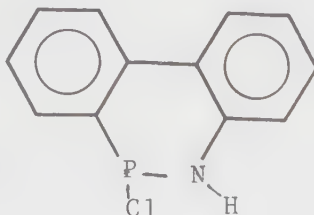
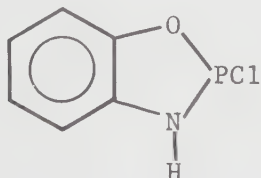
#### NOMENCLATURE -

Si  $R^2 = H$  on obtient un  $R^1-4$  chloro-2 oxadiazol-1,3,5 phospholène-2,4

Si  $R^2 \neq H$  on obtient un  $R^1-4$   $R^2-3$  chloro-2 oxadiazol-1,3,5 phospholène-2,4

Ces composés n'ont pas été isolés purs, les valeurs de leur déplacement chimique, et de leur constante de couplage  $^2J_{P-N-H}$ , observés en RMN de  $^{31}P$ , sont rassemblés dans le tableau 1.2.

Il existe peu d'exemples de composés cycliques du phosphore tricoordiné ayant le motif  $-N-P-$ . Kirpichnikov et coll. (33) à partir de l'orthoamino-phénol, et Dewar et coll. (34) à partir de l'amino-2 biphényle ont obtenu de tels hétérocycles.



| R <sup>1</sup>                                                                     | R <sup>2</sup>                    | $  \begin{array}{c}  \text{N} - \text{O} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{R}^1 - \text{C} = \text{N} - \text{P} - \text{Cl} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{R}^2  \end{array}  $ |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                                                                                    |                                   | $^{31}\text{P}$ (10 <sup>-6</sup> )                                                                                                                                                         | $^2\text{J}_{\text{P-N-H}}$ |
| CH <sub>3</sub>                                                                    | H                                 | - 157                                                                                                                                                                                       | 22 Hz                       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                                                 | H                                 | - 157                                                                                                                                                                                       | 24 Hz                       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C                                                  | H                                 | - 168                                                                                                                                                                                       | 22 Hz                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                                      | H                                 | - 157                                                                                                                                                                                       | 24 Hz                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                      | H                                 | - 168                                                                                                                                                                                       | 24 Hz                       |
|  | H                                 | - 160                                                                                                                                                                                       |                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                      | CH <sub>3</sub>                   | - 171                                                                                                                                                                                       |                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C | - 164                                                                                                                                                                                       |                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | - 158                                                                                                                                                                                       |                             |

TABLEAU 1.2

Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et couplages  $^2\text{J}_{\text{P-N-H}}$  de  
chloro-2 oxadiaza-1,3,5 phospholène-2,4

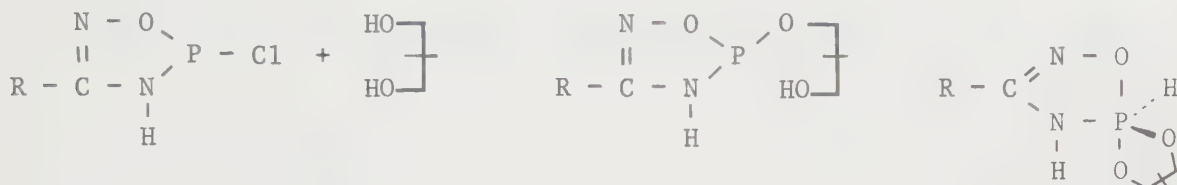
Les composés que nous avons obtenus ne sont stables que quelques heures. L'élimination intra ou intermoléculaire d'acide chlorhydrique dans le motif  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{P} - \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ , ne suffit pas à expliquer leur instabilité, car les dérivés

N-substitués le sont également. Nous n'avons pas identifié les produits de leur décomposition.

L'addition de soufre ne nous a pas donné le composé thiophosphorylé correspondant ; par contre l'oxydation par le diméthylsulfoxyde à - 78 °C,

semble un moyen d'obtenir le composé phosphorylé correspondant. L'action des alcools et des amines conduit à des dérivés du phosphore tricoordiné, difficiles à purifier.

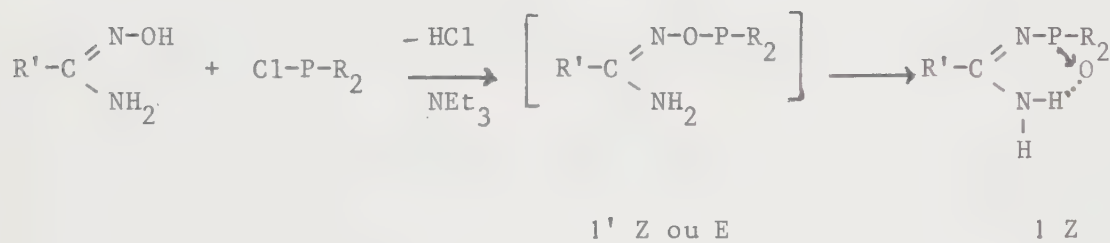
Cependant si on fait agir un composé  $\alpha$  difonctionnel tel qu'un diol, un aminoalcool, ou une amidoxime, on peut isoler un spiroposphorane à liaison PH. Par exemple :



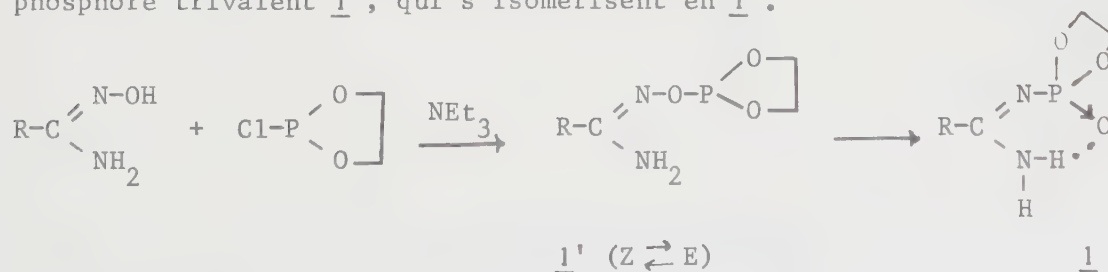
Ces réactions seront étudiées au chapitre trois.

#### 1.4.1.2. Monochlorophosphines ou phosphites

Nous avons étudié l'action de trois chlorophosphines du type  $\text{R}_2\text{P}-\text{Cl}$ , ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{NMe}_2$ ) sur les amidoximes simples. Nous avons obtenu les mêmes composés qu'avec les aminophosphines correspondantes (cf. 1.2.2.2 pour  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  et  $\text{OMe}$  ; 1.2.1.1 pour  $\text{R} = \text{NMe}_2$ )



Avec le chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2, on obtient des dérivés du phosphore trivalent  $\underline{1'}$ , qui s'isomérisent en  $\underline{1}$  :



Avec le chloro-2 benzo-(4,5)dioxaphospholane-1,3,2 on obtient un spiroposphorane:



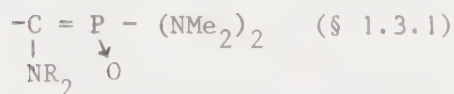
Nous étudierons ces deux dernières réactions au chapitre trois.

#### 1.4.2 Action des chlorophosphines sur les amidoximes N,N-disubstituées.

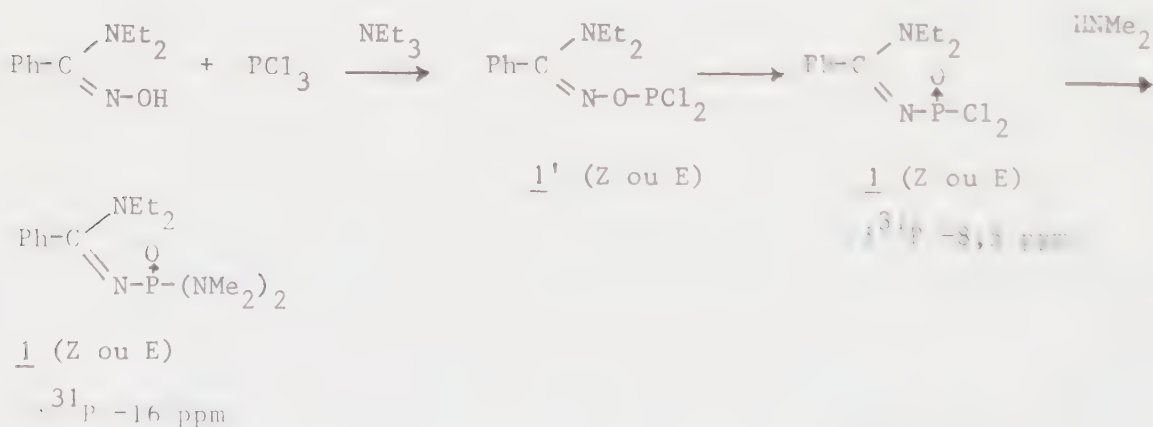
##### 1.4.2.1 Trichlorure de phosphore.

Nous avons fait réagir le trichlorure de phosphore sur la N,N-diéthylbenzamidoxime, en présence de deux moles de triéthylamine, dans le but d'obtenir un dérivé cyclique comparable à 3' ou 3 (§ 1.3.1)

Le spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  présente un signal intense à -8,5 ppm, et deux signaux faibles à -10 et -6,5 ppm. Nous avons fait réagir un excès de diméthylamine sur ces composés. Le spectre RMN de cette nouvelle solution présente un signal large vers -16 ppm. Le signal est caractéristique du motif



Nous pensons que la réaction de cyclisation (1.6) sur le noyau benzénique n'a pas eu lieu, comme avec la tris(diméthylamino)phosphine. En effet par action de la diméthylamine sur le dérivé chloré, on aurait dû observer un signal vers -40 ppm (§ 1.3.1). La réaction doit donc s'arrêter au premier stade : à l'isomérisation du composé du phosphore tricoordiné 1' en 1.



Il est assez surprenant que la réaction de cyclisation (1.6) n'ait pas lieu, car dans l'intermédiaire 1', le phosphore, lié à deux atomes de chlore, est plus électrophile que dans l'intermédiaire 1', de la réaction (1.6), où il est lié à deux groupements diméthylamino (§ 1.3.1)

#### 1.4.2.2 Chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2.

La réaction du chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes aromatiques N,N-disubstituées est identique à celle du diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 (cf. 1.2.2.2); on observe l'intermédiaire 1' qui s'isomérise en 1.

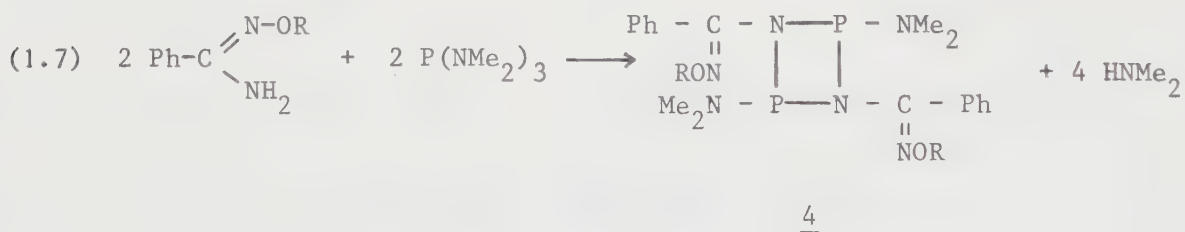
#### 1.5 ACTION DES AMINO ET DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES O-ALKYLAMIDOXIMES.

La fonction oxime étant bloquée par un substituant alkyle, on ne devrait pas observer de réaction de transposition de composés 1' en composés 1, mais plutôt des réactions de transamination, comparables à celle des amines et des amides. Cela n'exclut pas que dans certains cas, la liaison =N-O-R assez labile, puisse être rompue, et conduire à des composés du phosphore tétracoordiné.

On observe bien, lors de la réaction des aminophosphines sur les amidoximes O-alkylées, la formation exclusive de composés du phosphore tricoordiné ; tandis que lors de la réaction de la chloro bis(diméthylamino)phosphine, il se forme en petites quantités, quelques composés du phosphore tétracoordiné non identifiés, résultant sans doute de la coupure du motif =N-O-R.

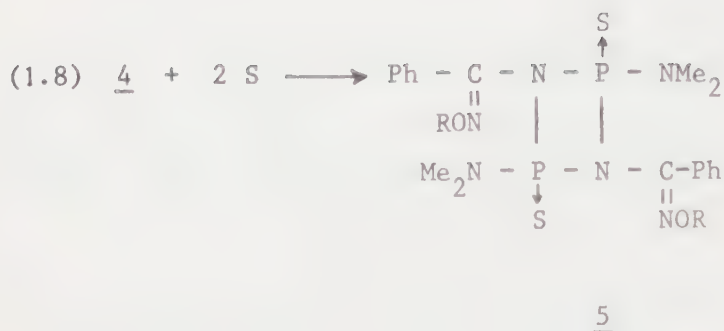
##### 1.5.1 Action de la tris(diméthylamino)phosphine et de la chloro bis(diméthylamino)phosphine.

Les O-alkylbenzamidoximes donnent avec la tris(diméthylamino)phosphine des dérivés du diazadiphosphétidine-1,3,2,4, où le phosphore est tricoordiné, selon la réaction :



Ces composés s'obtiennent également par action de la chloro bis(diméthylamino)phosphine, en présence de triéthylamine.

Nous avons préparé les dérivés thiophosphorylés correspondants par addition de soufre, dans le benzène à ébullition; on obtient les dérivés 5, selon la réaction :



NOMENCLATURE - Les composés 4 sont des dérivés du bis(diméthylamino)-2,4 bis [phényl-3'alkyl-1'oxazapropényl-1',2',2'']-1,3 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.  
 - Les composés 5 sont des dérivés du bis(diméthylamino)-2,4 dithio-2,4 bis [phényl-3'alkyl-1'oxazapropényl-1',2',2'']-1,3 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.

Avant d'aborder les mécanismes proposés pour expliquer la formation des dérivés 4, nous présentons au préalable un résumé des travaux antérieurs concernant la synthèse de composés comportant le cycle diazadiphosphétidine-1,3,2,4, où les atomes de phosphore peuvent être tri, tétra ou pentacoordinés. Nous limitons ce résumé à la synthèse des composés du phosphore tricoordiné dont certains mécanismes de formation présentent des analogies avec ceux des dérivés 4.

#### 1.5.1.1. Résumé des travaux antérieurs sur la synthèse des diazadiphosphétidines-1,3,2,4 (P<sup>III</sup>).

Des dérivés du diazadiphosphétidine-1,3,2,4 dans lesquels le phosphore est tricoordiné, ont été préparés par trois méthodes principales :

- a) Action du trichlorure de phosphore sur des amines primaires, ou leur chlorhydrate.
- b) Action du trichlorure de phosphore sur des dérivés siliciés.
- c) Action de la tris(diméthylamino)phosphine et de la chloro bis(diméthylamino)phosphine sur des composés du type Org-NH<sub>2</sub>.

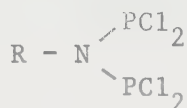
Dans les diazadiphosphétidines obtenus, les atomes de phosphore sont seulement substitués par des atomes de chlore ou des groupements amino.

a) Action du trichlorure de phosphore sur les amines primaires.

Michaelis et Schroeter (35) ont été les premiers à isoler un dérivé du diazadiphosphétidine I, en faisant agir un excès d'amine primaire aromatique sur le trichlorure de phosphore. Cette réaction a été reprise avec des amines primaires aliphatiques ou aromatiques par Grimmel et coll. (36), Goldsmith et Krauss (37), Holmes et Forsner (38).



I



II

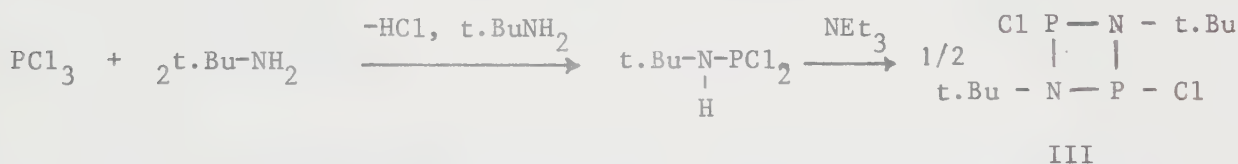


III

En utilisant un excès de trichlorure de phosphore par rapport à l'amine primaire aromatique, Michaelis et Schroeter (35) ont isolé un dichloro-2,4 diazadiphosphétidine III.

Avec les mêmes réactifs, Goldsmith et Krauss (37), Jefferson et coll. (39), Davies et coll. (40) ont isolé des N,N-[bis(dichlorophosphino)]arylamine II. En outre Davies et coll. (40) ont montré que ces dérivés se décomposaient à chaud (80-120 °C), en donnant les diazadiphosphétidines III et du trichlorure de phosphore.

Un dérivé du diazadiphosphétidine III, avec un substituant aliphatique a été récemment isolé par Scherer et Klusmann (41) selon la réaction



Jefferson et coll (39) ont étudié l'action du trichlorure de phosphore sur d'autres amines primaires aliphatiques.

Le trichlorure de phosphore réagit avec trois moles de méthylamine ou d'éthylamine, en donnant des N,N-[bis(dichlorophosphino)]amines II (R = Me ou Et) ; avec l'isopropylamine ou la t.butylamine, on obtient principalement, les diazadiphosphétidines III (R = i.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou t.Bu). Selon ces auteurs, la synthèse du diazadiphosphétidine III passe par l'intermédiaire Cl<sub>2</sub>P-NR-PCl-NHR ; d'autre part il faut que le substituant de l'amine aliphatique soit encombrant : ceci réduit les angles valenciels des atomes d'azote de l'intermédiaire, et abaisse l'énergie d'activation de formation du cycle.

b) Action du trichlorure de phosphore sur des dérivés siliciés.

Davies et coll. (40) ont obtenu le diazadiphosphétidine III ( $R = C_6H_5$ ) par action du trichlorure de phosphore sur le N-phényl hexamethyldisilazane  $Ph-N-(SiMe_3)_2$ . Abel et Willey (42) disent avoir obtenu ce cycle III ( $R = CH_3$ ), à partir du N-méthylhexamethyldisilazane. Ces résultats sont contestés par Jefferson et coll. (39), qui ont obtenu, avec les mêmes réactifs, la dichlorophosphino(triméthylsilyl)méthylamine  $Cl_2P-NMe-SiMe_3$ ; par pyrolyse de ce composé, ils ont obtenu principalement la N,N-bis(dichlorophosphino)méthylamine II.

c) Action de la tris(diméthylamino)phosphine et de la chloro bis(diméthylamino)phosphine sur des composés du type  $Org-NH_2$ .

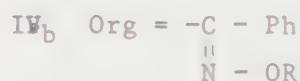
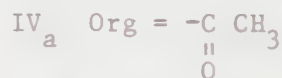
Vetter et Noth (43) en faisant réagir la tris(diméthylamino)phosphine, puis Peiffer et coll. (44) en utilisant la tris(diéthylamino)phosphine sur des amines aromatiques primaires en excès, ont isolé des diazadiphosphétidines I



I



IV



Des diazadiphosphétidines IV ont été obtenus par action de la tris(diméthylamino)phosphine sur :

- l'acétamide par Devillers et coll. (45) conduisant au composé  $IV_a$ .
- les amidoximes O-alkylées [notre travail (46 a)] conduisant aux composés  $IV_b$ .
- les amines primaires aromatiques [notre travail (46 b)] conduisant aux composés  $IV_d$ .

Bowden et coll. (47) ont obtenu des composés de cette famille ( $IV_c$ ), par action de la chloro bis(diméthylamino)phosphine sur des arylsulfonamides.

Remarque :

Le diazadiphosphétidine IV<sub>d</sub> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) a été préparé récemment par Davies et coll. selon deux méthodes différentes, par action du diméthylamino-triméthylsilane Me<sub>2</sub>N-SiMe<sub>3</sub> sur :

- la N,N-[bis(dichlorophosphino)] aniline (40)
- le dichloro-2,4 diazadiphosphétidine III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (48)

1.5.1.2. Mécanismes proposés pour la formation des composés 4

Dans la réaction de la tris(diméthylamino)phosphine sur les O-alkyl-benzamidoximes, le premier stade de la réaction doit être une attaque nucléophile du doublet de l'azote du groupement NH<sub>2</sub> sur l'atome de phosphore, pour donner le composé du phosphore tricoordiné 4', avec départ de diméthylamine.

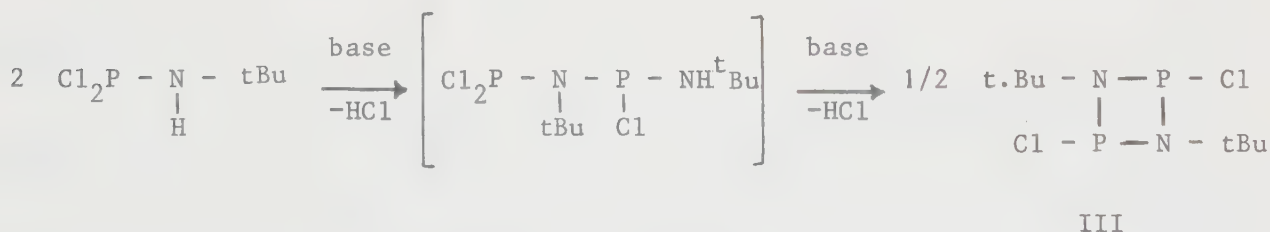
A partir de 4', on peut concevoir plusieurs mécanismes (Fig. 1.3).

Nous désignerons par Org le groupement  $\begin{array}{c} \text{-C-Ph} \\ \parallel \\ \text{N-OR} \end{array}$

Mécanisme A : Elimination intermoléculaire de diméthylamine.

L'élimination de diméthylamine se fait entre deux molécules de 4' : chaque atome de phosphore subit une attaque nucléophile du groupement NHOrg de l'autre molécule. Il y a élimination intermoléculaire de deux molécules de diméthylamine et formation du composé 4.

Ce mécanisme est comparable à celui proposé par Jefferson et coll. (39) pour expliquer la cyclisation de la t. Butylamino dichlorophosphine en diazadiphosphétidine III :



Ces auteurs pensent que cette réaction se fait en éliminant successivement deux molécules d'HCl (l'intermédiaire serait un diphosph(III)azane acyclique)

Mécanisme B : Elimination intramoléculaire de diméthylamine.

Le composé 4', par une réaction de  $\beta$  élimination, perd une molécule de diméthylamine en donnant le dérivé 4'' b. Ce dernier possède le motif  $\text{-P} = \text{N-}$

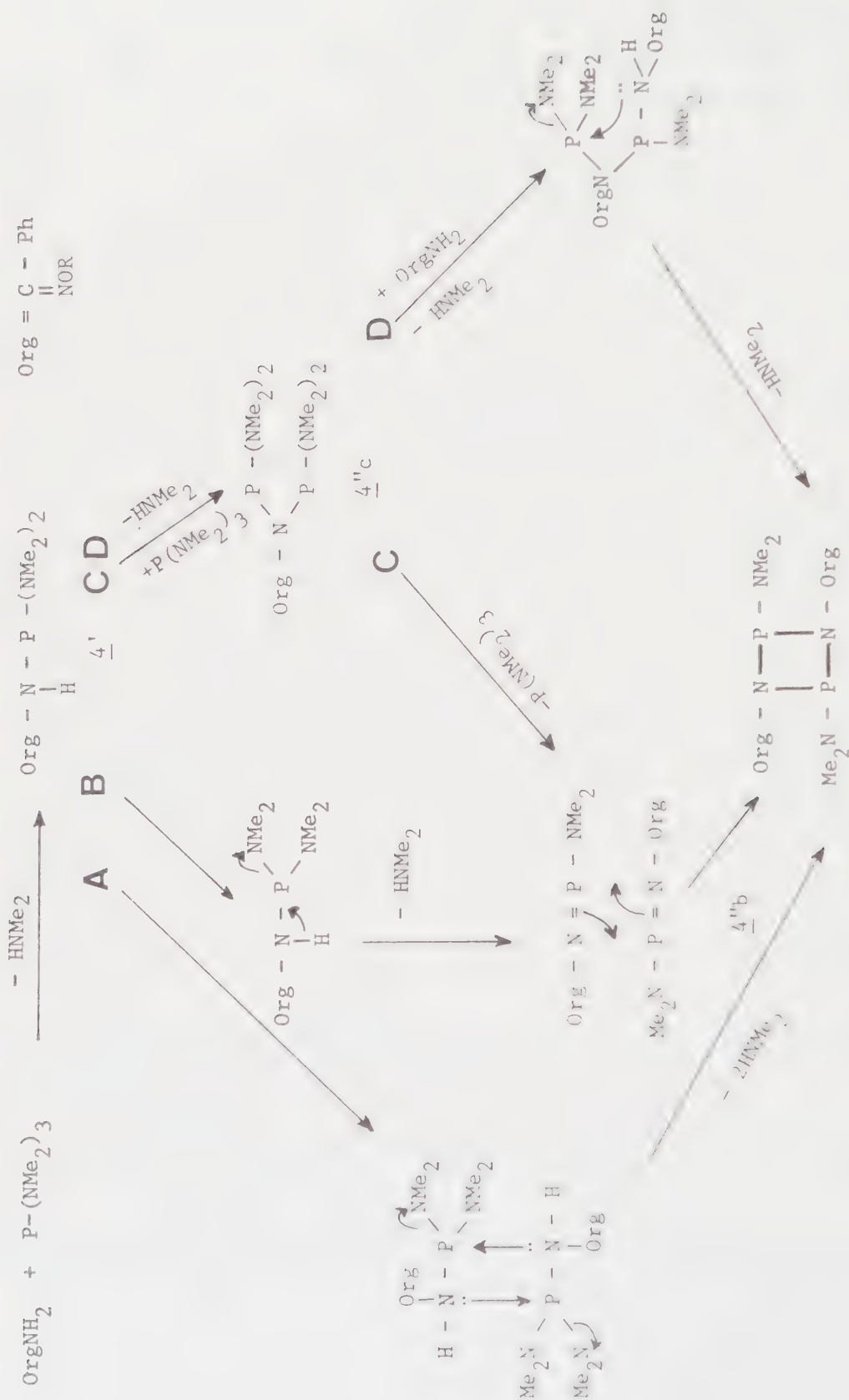
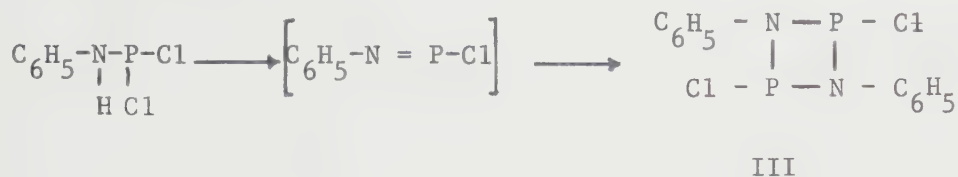


Fig. 1.3 : Mécanismes proposés pour la formation des composés 4.

instable, il se dimérise par un transfert électronique à quatre centres pour donner 4.

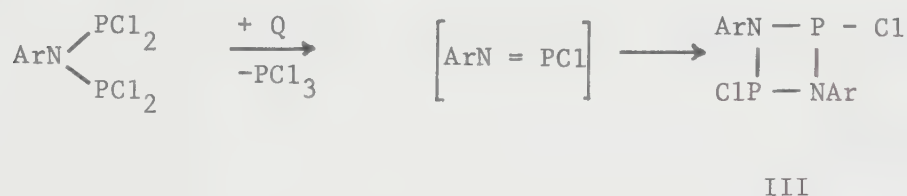
Warren et Kirby (49) ont proposé ce mécanisme pour expliquer la formation du dichloro-2,4 diazadiphosphétidine III, à partir du trichlorure de phosphore et de l'aniline :



Ce mécanisme est également proposé par Devillers (50) et par Bowden et coll. (47), l'élimination intramoléculaire de diméthylamine conduisant respectivement aux diazadiphosphétidines IV<sub>a</sub> et IV<sub>c</sub>.

#### Mécanisme C :

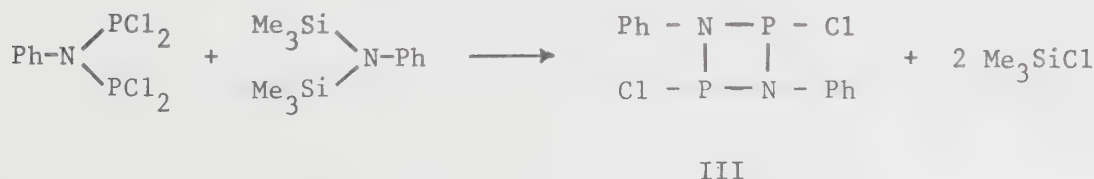
4' réagit sur une molécule de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> pour donner 4''c. Ce produit se décompose en donnant une molécule de P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et 4''b, qui se dimérise pour donner 4. Ce mécanisme est analogue à celui de la décomposition thermique des N,N-[bis(dichlorophosphino)] arylamines, proposé par Davies et coll. (40). Cette décomposition conduit à la formation de dichloro-2,4 diazadiphosphétidines III et de trichlorure de phosphore :



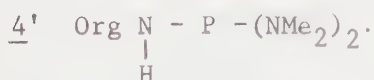
#### Mécanisme D :

Une molécule d'amidoxime réagit sur 4''c pour donner 4, par élimination de deux molécules de diméthylamine.

C'est une réaction analogue à celle de Davies et coll. (40) qui ont obtenu le diazadiphosphétidine (III) à partir de la N,N-[bis(dichlorophosphino)] aniline et du N-phénylhexaméthylidisilazane.



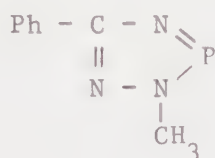
Pour choisir parmi les divers mécanismes possibles, nous avons essayé d'observer des intermédiaires réactionnels, en particulier l'intermédiaire



Remarques :

Les mécanismes d'élimination inter ou intramoléculaire d'acide chlorhydrique ou de diméthylamine, conduisant respectivement aux dichloro-2,4 ou aux bis(diméthylamino)-2,4 diazadiphosphétidines, ne reposent sur aucun argument cinétique ou observation d'intermédiaires. D'ailleurs il paraît peu probable que l'on puisse observer des intermédiaires comportant une double liaison P=N, les quelques exemples de composés de ce type que l'on connaît sont stables et ne se dimérisent pas :

- Charbonnel et Barrans (51) ont isolé des triazaphospholes-1,2,4,3



Cette stabilité semble pouvoir s'expliquer par le caractère aromatique de ces hétérocycles.

- Niecke et Flick (52) ont isolé le premier composé acyclique du phosphore dicoordiné, ayant une double liaison P=N, la [bis(triméthylsilyl)imino] [(triméthylsilyl)imino] phosphine :  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P} = \text{NSiMe}_3$ .

#### 1.5.1.3 Essais d'observation des intermédiaires.

a) La tris(diméthylamino)phosphine ne réagissant pas à froid sur les amidoximes O-alkylées, nous avons utilisé la chloro bis(diméthylamino)phosphine, en présence de triéthylamine. On obtient des composés du phosphore tri et tétracoordiné; nous n'avons pas identifié ces derniers, dont les déplacements chimiques en RMN de  $^{31}\text{P}$  sont à -11, -15 et -35 ppm (leur pourcentage total peut atteindre 30% des composés phosphorés formés).

Les proportions des composés du phosphore tricoordiné dépendent du rapport des réactifs et de la température. Nous avons rassemblé dans le tableau 1.3 l'ensemble des résultats obtenus (nous avons exclu de ce tableau le pourcentage des produits du phosphore tétracoordiné formés).

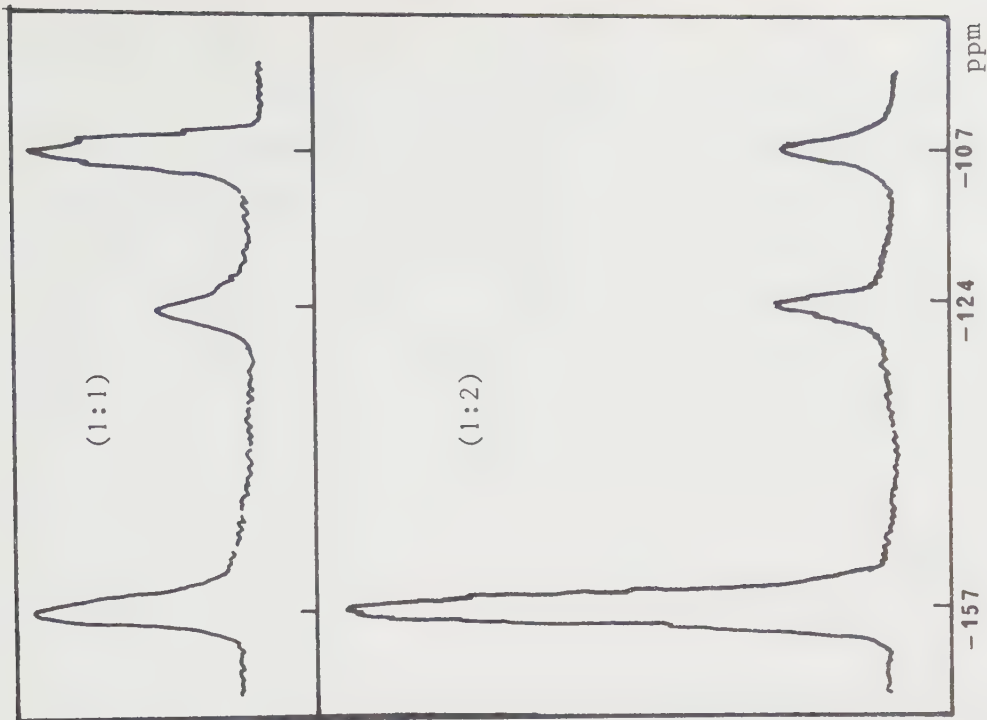


Fig. 1.4 :  $\delta^{31}\text{P}$  des intermédiaires 4' et 4''c (manipulation à 20 °C)

| $\delta^{31}\text{P}$<br>(10 <sup>-6</sup> ) | - 107                                               | -124                              | - 157                                                 | - 167                                                                            |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| ORGANOPHOSPHORUS                             | OrgN-P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br><u>4'</u> | P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | OrgN-P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br><u>4''c</u> | OrgN - P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>Me <sub>2</sub> NP- NOrg<br><u>4</u> |
| (1:1)                                        | 20°C                                                | 40%                               | 20%                                                   | 40%                                                                              |
|                                              | 2h<br>80°C                                          |                                   |                                                       | 100%                                                                             |
| (1:2)                                        | 20°C                                                | 15%                               | 15%                                                   | 70%                                                                              |
|                                              | 2h<br>80°C                                          |                                   | 20% *                                                 | 60% *                                                                            |

Tableau 1.3 : Action de PhC(=N-OEt)-NH<sub>2</sub> sur ClP-(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dans les rapports molaires 1.1 et 1.2

\* Pourcentage en produits bruts isolés.

Si on examine le tableau 1.3, on constate qu'à la température ordinaire, lorsque le rapport molaire d'amidoxime et de chlorophosphine est (1 : 1), le signal à -107 ppm a une intensité égale à 40 % de l'intensité totale des signaux des composés du phosphore tricoordiné formés ; le signal à -124 ppm a une intensité de 20% seulement, et le signal à -157 ppm 40%. Si le rapport amidoxime/chlorophosphine est (1 : 2), le signal à -107 ppm diminue d'intensité (15%), le signal à -124 ppm varie peu (15%), par contre l'intensité du signal à -157 ppm a presque doublé (70%) (cf. 1.4). Ceci nous paraît suffisant pour attribuer le signal à -107 ppm au composé  $\underline{4}'$  OrgN - P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et le signal à -157 ppm au composé disubstitué  $\underline{4}''$ c OrgN - [P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Le signal à -124 ppm est attribué à la présence de tris(diméthylamino)phosphine (cf. b, tableau 1.4), dont nous n'expliquons pas, pour le moment, la forte concentration.

Si on chauffe la solution (1 : 1), pendant 2 heures à ébullition du benzène, on observe un dégagement de diméthylamine ; la solution ne présente plus qu'un signal dans le domaine du phosphore tricoordiné : -167 ppm, dû à la formation du dérivé cyclique  $\underline{4}$ , qui peut s'expliquer par les quatre mécanismes déjà décrits.

Si on chauffe la solution (1 : 2) pendant 2 heures dans le benzène à ébullition, on obtient le dérivé  $\underline{4}$  (Rdt. 60%) et de la tris(diméthylamino)phosphine. L'obtention du dérivé  $\underline{4}$  s'explique essentiellement par le mécanisme C.

b) Nous avons suivi à 80 °C, la réaction de 1' O-éthylbenzamidoxime et de la tris(diméthylamino)phosphine, en RMN de <sup>31</sup>P. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.4.

| <sup>31</sup> P<br>(10 <sup>-6</sup> ) | - 107                                                                  | - 124                             | - 157                                                                                                     | - 167                                                                                     |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| ATTRIBUTION                            | OrgN - P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br> <br>H<br>$\underline{4}'$ | P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | OrgN - P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br> <br>P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>$\underline{4}''$ c | OrgN - P - NMe <sub>2</sub><br>       <br>Me <sub>2</sub> NP - N - Org<br>$\underline{4}$ |
| T <sub>1/2</sub>                       | 50%                                                                    | 50%                               |                                                                                                           |                                                                                           |
| T <sub>3/4</sub>                       | 25%                                                                    | 25%                               | 20%                                                                                                       | 30%                                                                                       |
| T <sub>1/1</sub>                       |                                                                        |                                   |                                                                                                           | 100%                                                                                      |

Tableau 1.4 : Action de Ph - C - NH<sub>2</sub> sur P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans le rapport molaire (1:1)  
||  
NOEt

A mi-réaction, on observe en proportions égales, à -107 ppm le composé 4', et à -124 ppm de la tris(diméthylamino)phosphine qui n'a pas réagi. Au 3/4 de réaction, on observe à -157 ppm 20% de dérivé 4''c. A la fin de la réaction, 4 est le seul composé phosphoré observé et isolé.

En faisant agir la tris(diméthylamino)phosphine sur l'amidoxime dans le rapport molaire (1 : 1), on obtient le dérivé 4 avec un rendement de 70% (par rapport à l'amidoxime) en produit brut (F = 115-120 °C) ; si on fait la réaction avec un excès d'aminophosphine, dans le rapport molaire (2 : 1), le rendement en produit brut (F = 125-128 °C) est de 75% (produit pur 4 F = 131-2 °C). Sans exclure les mécanismes A, B ou D, nous pensons que le mécanisme C joue le rôle principal, lors de la formation des composés 4.

#### Remarque

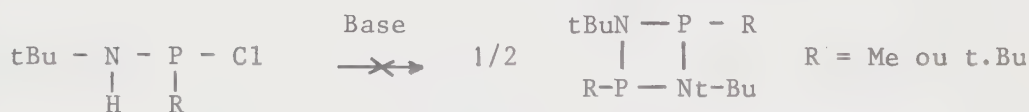
Nous avons obtenu des bis(diméthylamino)-2,4 di Ar-1,3 diazadiphosphétidines-1,3,2,4 par action de la tris(diméthylamino)phosphine sur des amines primaires aromatiques dans le rapport molaire 2:1 (46b) ; alors que Vetter et North (43), avec les mêmes réactifs dans le rapport molaire 1:3 ont isolé des diazadiphosphétidines I ( cf. § 1.5.1.1.c).

#### 1.5.2 Action des diaminophosphines.

Nous avons étudié l'action de deux aminophosphines du type  $RP-(NMe_2)_2$  ( $R = CH_3$  et  $C_6H_5$ ) sur l'O-éthylbenzamidoxime.

Nous n'avons pas isolé les produits formés. Il ne semble pas s'être formé de diazadiphosphétidines : les spectres de RMP présentent des groupements  $NMe_2$ , couplés avec le phosphore.  $\delta^{31}P$  -70 ppm pour  $R = CH_3$ , et  $\delta^{31}P$  -76 ppm pour  $R = C_6H_5$ .

Ces résultats sont à rapprocher des essais négatifs de Scherer et Klusman (41) qui ont tenté d'obtenir des P-alkyl diazadiphosphétidines.



Il semble donc que la nature du substituant sur le phosphore soit un facteur déterminant de la synthèse du cycle diazadiphosphétidine-1,3,2,4.



## CHAPITRE 2

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES COMPOSES 1 A 5



| N°         | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | X                | Y                | $\delta^{31}\text{P}$<br>10 <sup>-6</sup> | Paragraphe<br>préparation |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| <u>1.7</u> | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | NMe <sub>2</sub>              |                  |                  | -34                                       |                           |
| <u>1.8</u> | CH <sub>3</sub>               | OCH <sub>3</sub>              | NMe <sub>2</sub>              |                  |                  | -17                                       | 1.2.2.1                   |
|            | PhCH <sub>2</sub>             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | NMe <sub>2</sub>              |                  |                  | -22                                       |                           |
|            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                  |                  | -23                                       | 1.2.2.2<br>et             |
|            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | OCH <sub>3</sub>              | OCH <sub>3</sub>              |                  |                  | -10                                       | 1.4.1.2                   |
|            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |                               |                               | NCH <sub>3</sub> | NCH <sub>3</sub> | -19                                       | 1.2.2.2                   |
|            | PhCH <sub>2</sub>             |                               |                               | O                | NCH <sub>3</sub> | -27                                       |                           |
| <u>1.9</u> | PhCH <sub>2</sub>             |                               |                               | O                | O                | -25                                       | 1.2.2.2<br>et<br>1.4.1.2  |

Tableau 2.2 : Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  des composés 1 du type



Les dérivés des amidoximes simples ont un déplacement chimique de -23 ppm (Tableau 2.1) comparable à celui de  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  (-24 ppm); cette valeur est indépendante de R<sup>1</sup>. La substitution du groupement amino entraîne un déplacement des signaux vers les champs forts:

[-19 à -16]ppm pour NHR

[-16 à -15]ppm pour NR<sub>2</sub>

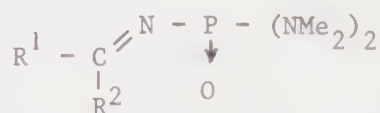
Dans la littérature, on trouve peu d'exemples de valeur de déplacement chimique pour des composés ayant le motif  $\text{>C} = \text{N} - \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \\ \downarrow \text{O} \end{array}$ . Par exemple des esters alkylidènephosphoramidiques  $(\text{EtO})_2\text{P} - \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{R} \end{array}$  (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), préparés par Kruglyak et coll. (53) ont un déplacement chimique situé vers [0-3]ppm.

### 2.1.2 Spectres RMN de $^1\text{H}$ .

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage caractéristiques des composés 1 sont rassemblés dans les tableaux 2.3 et 2.4

| N°         | R <sup>1</sup>         | $\delta$ | R <sup>2</sup>                                                         | $\delta$                                          | $^3J_{\text{HNCH}_3}$ | $(\text{NMe}_2)_2$<br>$^3J_{\text{HP}}$ | $\delta$                                  |
|------------|------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| <u>1.4</u> | $\text{CH}_3$          | 2,34     | $\begin{array}{c} \text{NH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  | $\begin{array}{c} 10,09 \\ 7,15-7,70 \end{array}$ |                       |                                         | $\begin{array}{c} 2,63 \\ 10 \end{array}$ |
| <u>1.5</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 7,1-7,55 | $\begin{array}{c} \text{N} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} 8,05 \\ 2,8 \end{array}$        | 3,5                   |                                         | $\begin{array}{c} 2,70 \\ 10 \end{array}$ |
| <u>1.6</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 7,20     | $\text{C}_6\text{H}_5$                                                 | 7,20                                              |                       |                                         | $\begin{array}{c} 2,62 \\ 10 \end{array}$ |

Tableau 2.4 :  $\delta^1\text{H}$  ( $10^{-6}$ ) et  $J(\text{Hz})$  de composés 1 du type



Les composés 1 dérivant des amidoximes simples (tableau 2.3) peuvent exister sous plusieurs formes tautomères (Fig. 2.1) :

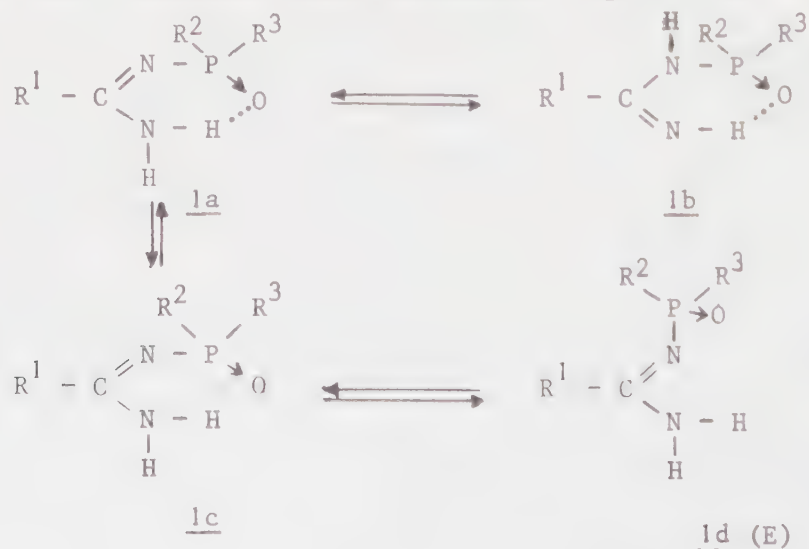
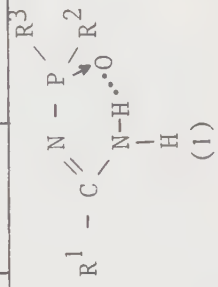


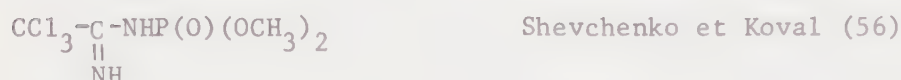
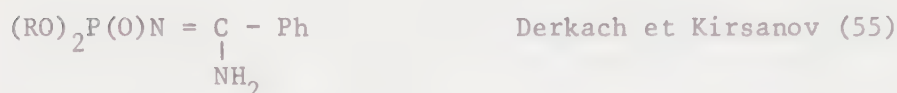
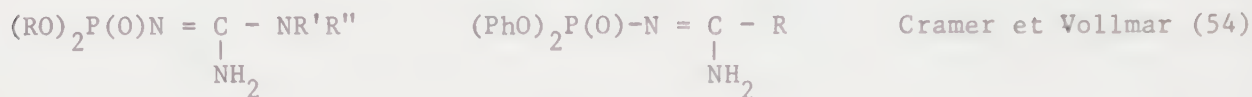
Fig. 2.1 : Structures possibles des composés 1.

| N°  | R <sup>1</sup>                                        | δ                 | <sup>4</sup> J <sub>R<sup>1</sup>-P</sub> | R <sup>2</sup>                                 | δ         | J <sub>R<sup>2</sup>-P</sub> | R <sup>3</sup>                                 | δ         | <sup>3</sup> J <sub>R<sup>3</sup>-P</sub> | NH(1) | NH(2) | NH <sub>2</sub> * |
|-----|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------|------------------------------|------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------|-------|-------|-------------------|
| 1.1 | CH <sub>3</sub>                                       | 2,06              | 1                                         | NMe <sub>2</sub>                               | 2,62      | 10                           | NMe <sub>2</sub>                               | 2,62      | 10                                        | 6,32  | 7,88  | 7,40              |
| 1.2 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         | 7,30-8,00         |                                           | NMe <sub>2</sub>                               | 2,63      | 10                           | NMe <sub>2</sub>                               | 2,63      | 10                                        | 6,54  | 8,32  | 8,20              |
| 1.3 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> | 7,10-7,40<br>3,5  | 1                                         | NMe <sub>2</sub>                               | 2,53      | 10                           | NMe <sub>2</sub>                               | 2,53      | 10                                        | 6,6   | 7,9   | 7,66              |
| 1.7 | CH <sub>3</sub>                                       | 2,07              | 1                                         | CH <sub>3</sub>                                | 1,42      | 15,4                         | NMe <sub>2</sub>                               | 2,65      | 10,3                                      | 6,80  | 7,70  | 7,60              |
| 1.8 | CH <sub>3</sub>                                       | 2,13              | 1                                         | OCH <sub>3</sub>                               | 3,65      | 11                           | NMe <sub>2</sub>                               | 2,72      | 10                                        | 6,75  | 7,65  | 7,56              |
| 1.9 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> | 7,15-7,40<br>3,63 |                                           | O-CH <sub>2</sub><br> <br>(O-CH <sub>2</sub> ) | 4,05-4,35 |                              | (O-CH <sub>2</sub> )<br> <br>O-CH <sub>2</sub> | 4,05-4,35 |                                           | 7,80* | 8,15* |                   |

Tableau 2.3 : δ<sup>1</sup>H (10<sup>-6</sup>) et J<sub>H-P</sub> (Hz) de composés 1 du type  en solution dans CDCl<sub>3</sub>

\* En solution dans DMSO (D<sub>6</sub>)

Il existe dans la littérature des composés phosphorés dérivant d'amidines ou de guanidines, ayant les mêmes possibilités de tautomérie que les composés 1. Certains auteurs attribuent à ces dérivés une structure analogue à 1a, d'autres à 1b. Il ne s'agit que d'hypothèses, car aucun argument spectroscopique (RMN ou I.R.) n'est mentionné.



Les spectres de RMP des composés 1 du tableau 2.3, en solution dans le chloroforme deutérié, montrent en particulier deux signaux, dus à deux groupements NH différents. Cette observation est compatible avec les deux formes tautomères 1a et 1b ; néanmoins les spectres de la forme 1b devraient montrer, en outre, un couplage  $^3J_{H-N-P}$  de l'ordre de 9 à 12 Hz, d'après les résultats déjà obtenus au laboratoire [R. Mathis, Khemdoudi et coll. (58); Chabanne (59)] . Or on n'observe pas ce couplage même à  $-50^\circ C$ , température à laquelle les échanges sont assez lents [Chabanne (59)] pour le faire éventuellement apparaître ; la structure 1b paraît donc peu probable.

Nous pensons donc que ces composés ont la structure 1a : il doit exister une liaison hydrogène intramoléculaire entre un hydrogène du groupement  $NH_2$  et l'oxygène du groupement phosphoryle, créant ainsi un "cycle" à six chaînons ; de ce fait les deux hydrogènes du groupement  $NH_2$  apparaissent inéquivalents dans le chloroforme.

Selon F. Mathis (60), de nombreux auteurs ont montré que les déplacements chimiques des protons des groupements NH étaient sensibles à la nature du solvant. En particulier des solvants oxygénés susceptibles de donner des liaisons  $NH...O$ , tels que l'acétone ou le diméthylsulfoxyde déplacent le signal du groupement NH vers les champs faibles. Ceci nous suggère que le signal du groupement NH (2), situé à champ faible, doit être attribué à un hydrogène du groupement  $NH_2$ , chélaté par le groupement phosphoryle (Fig. 2.2).

En solution dans le diméthylsulfoxyde  $D_6$ , les hydrogènes du groupement  $NH_2$  deviennent équivalents car ils sont tous deux également associés

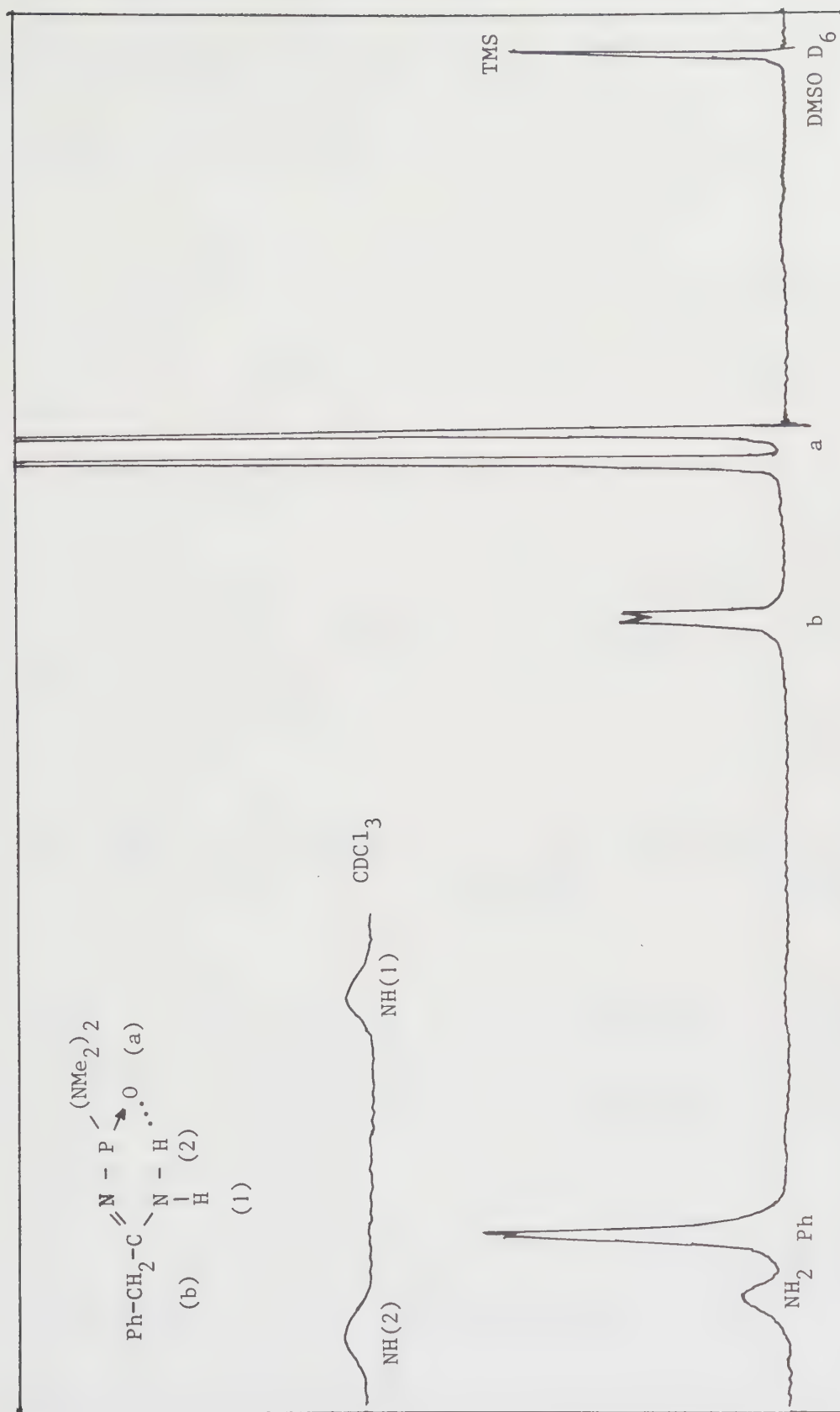


Fig. 2.2 : Spectre de RMP du composé 1

au solvant (Fig. 2.2). Il faut noter cependant une exception avec le composé 1.9 :  $\text{Ph-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} - \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$  insoluble dans le chloroforme : les deux protons du groupement  $\text{NH}_2$  restent inéquivalents dans le diméthylsulfoxyde  $\text{D}_6$  [NH (1) 7,80 ppm, NH(2) 8,15 ppm].

### 2.1.3. Spectres infrarouge

#### 2.1.3.1 Composés 1 dérivant des amidoximes simples.

##### Fréquence $\nu_{\text{NH}}$

On a déjà envisagé les différentes structures des composés 1 (Fig. 2.1). L'examen des spectres de RMP semble montrer que l'équilibre tautomère 1a  $\rightleftharpoons$  1b est nettement en faveur de 1a.

Un tel équilibre a été étudié, en spectrographie infrarouge, par Prevorsek (61), sur des amidines N-substituées par un groupement alkyle ou phényle ; il a montré qu'elles pouvaient exister sous deux formes tautomères a et b. Les fréquences caractéristiques de deux de ces dérivés sont rassemblées dans le tableau 2.5

| $\text{Ph-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{N-Ph} \end{array} \rightleftharpoons \text{Ph-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{N-Ph-H} \end{array}$ |                          | $\text{Ph-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{N-C}_2\text{H}_5 \end{array} \rightleftharpoons \text{Ph-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{N-C}_2\text{H}_5\text{-H} \end{array}$ |                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| a                                                                                                                                                                                                                        | b                        | a                                                                                                                                                                                                                                                     | b                                             |
| Fréquences $\text{cm}^{-1}$                                                                                                                                                                                              | Attributions             | Fréquences $\text{cm}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                           | Attributions                                  |
| 3497                                                                                                                                                                                                                     | $\nu(\text{NH}_2)$ anti  | 3510 e                                                                                                                                                                                                                                                | $\nu(\text{NH}_2)$ anti                       |
| 3401                                                                                                                                                                                                                     | $\nu(\text{NH}_2)$ sym   | 3448                                                                                                                                                                                                                                                  | $\nu(-\text{NH}_2)$                           |
| 1640                                                                                                                                                                                                                     | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | 3310                                                                                                                                                                                                                                                  | $\nu(=\text{NH})$                             |
| 1587                                                                                                                                                                                                                     | $\delta(\text{NH}_2)$    | 1648 e                                                                                                                                                                                                                                                | $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5)$ |
|                                                                                                                                                                                                                          |                          | 1615                                                                                                                                                                                                                                                  | $\nu(\text{C}=\text{NH})$                     |

e : épaulement.

Tableau 2.5 : Fréquences caractéristiques d'amidines N-R substituées (R = Ph ou Et) en solution dans  $\text{CHCl}_3$ , d'après Prevorsek (61).

Quand le substituant est un groupement aromatique, l'amidine existe exclusivement sous la forme a : on observe un groupement  $\text{NH}_2$  comparable à celui des amidoximes, une bande de vibration de valence  $\nu(\text{C} = \text{N})$  vers  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , et une bande de vibration de déformation  $\delta(\text{NH}_2)$  vers  $1587 \text{ cm}^{-1}$ . Avec un substituant alkyle, l'amidine existe principalement sous la forme b (moins de 5% de forme a), on n'observe pas de vibration de déformation  $\delta(\text{NH}_2)$  vers  $1587 \text{ cm}^{-1}$ .

Les composés 1 étant des amidines N-phosphinylées, on pourrait s'attendre à retrouver, dans la région de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  les fréquences des amidines N-R substituées; or il n'en est rien, les spectres infrarouge des composés 1 (Tableau 2.6) étant beaucoup plus complexes. Cette complexité peut s'expliquer par des associations inter ou intramoléculaires, déjà décelées en RMP.

Dans la monographie que F. Mathis (60) a consacré à la liaison X-H, on trouve de très nombreux exemples d'étude, par spectrographie infrarouge, des associations inter et intramoléculaires entre le groupement NH et les groupements  $\text{O}=\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{C}, \text{N}, \text{S}, \text{P} \dots$ ). Cette spectrométrie permet en particulier la distinction des associations intra et intermoléculaires ; il est bien connu que ces dernières sont en général sensibles à la dilution.

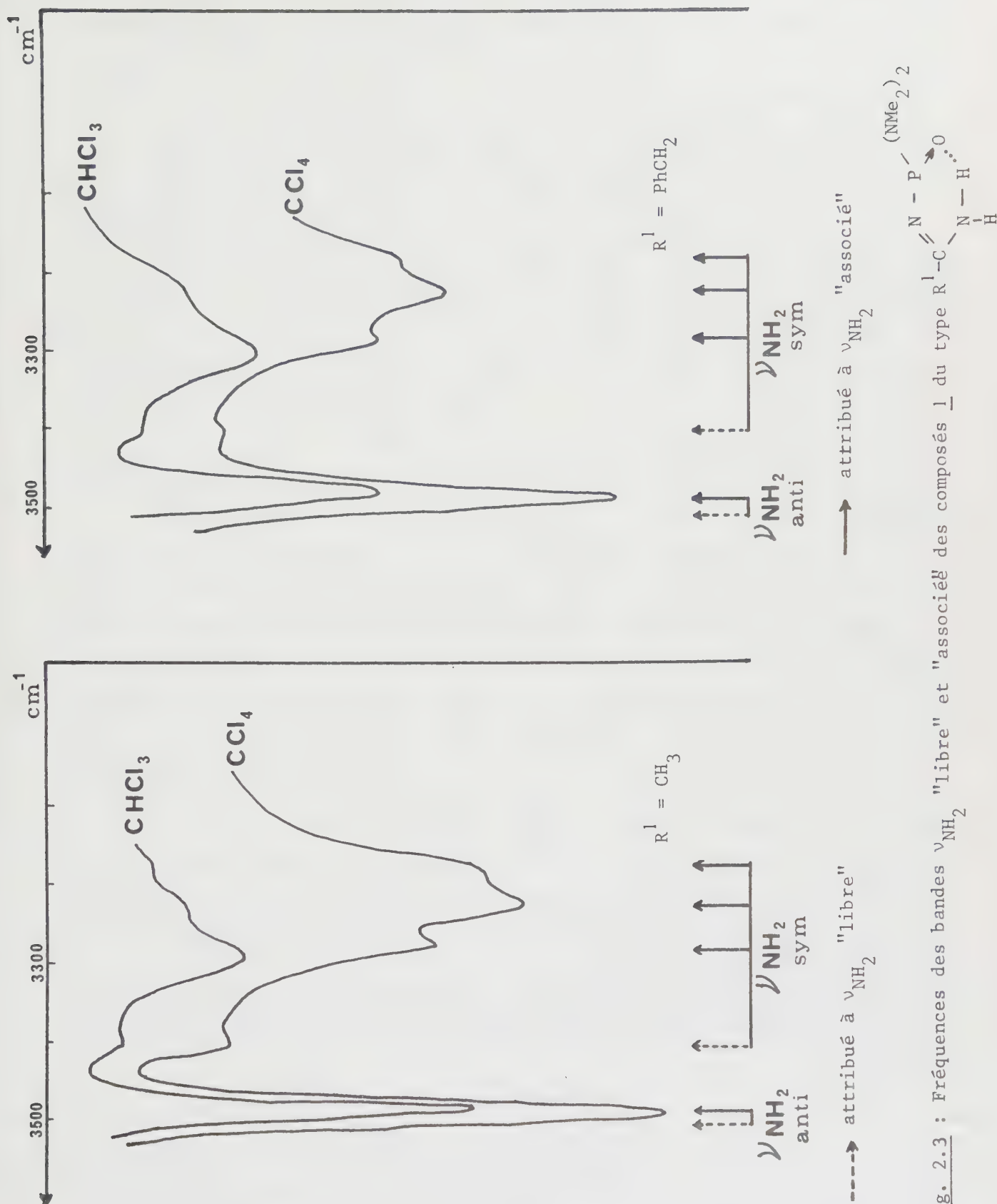
L'aspect des spectres des composés 1 étant inchangé lors de la dilution, nous pouvons éliminer l'existence d'association intermoléculaire. Si les composés 1 existaient exclusivement sous la forme 1a, la chélation du groupement phosphoryle avec un des hydrogènes du groupement  $\text{NH}_2$ , le second restant libre, abaisserait seulement de quelques  $\text{cm}^{-1}$  la fréquence de la vibration  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ anti}}$ , mais abaisserait fortement ( $100$  à  $150 \text{ cm}^{-1}$ ) la fréquence de la vibration  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$ ; on devrait donc observer deux bandes, dont l'une serait située vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}_2 \text{ anti}}$  "associé") et l'autre serait située vers  $3250\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$  "associé"); or on observe, dans la région des NH, cinq à six bandes (Fig. 2.3), dont les fréquences et les intensités varient quand on change de solvant (tétrachlorure ou chloroforme).

#### En solution dans $\text{CCl}_4$

On observe une bande forte vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , dissymétrique vers les hautes fréquences : cette dissymétrie est due au recouvrement d'une bande faible (probablement située vers  $3510 \text{ cm}^{-1}$ ) par la bande intense. Dans le cas du composé 1.3 ( $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$ ) la bande intense est située à  $3480 \text{ cm}^{-1}$ , et la bande faible à  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Vers  $3410 \text{ cm}^{-1}$ , on observe pour tous les dérivés, une bande très faible.

On observe ensuite trois autres bandes vers  $3280$ ,  $3230$  et  $3180 \text{ cm}^{-1}$





(épaulement), excepté pour 1.2 ( $R^1 = \text{Ph}$ ) où apparaît une quatrième bande à  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette région la bande la plus intense est située à  $3230 \text{ cm}^{-1}$ .

#### En solution dans $\text{CHCl}_3$

Les fréquences des deux bandes situées vers  $3500$  et  $3410 \text{ cm}^{-1}$  sont légèrement abaissées ( $3$  à  $5 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à leur valeur dans  $\text{CCl}_4$ .

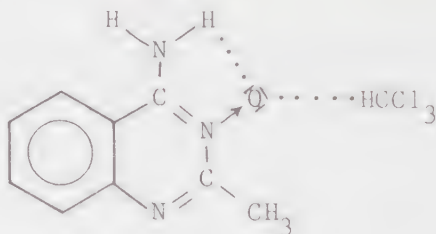
Dans la région  $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ , l'aspect des bandes est modifié : on observe trois bandes vers 3295, 3240 et 3195 (épaulement). La dernière bande n'est plus observée dans les spectres de 1.3 et 1.7. Il faut noter que la bande la plus intense est située cette fois vers  $3295 \text{ cm}^{-1}$ .

Selon R. Mathis, Khemdoudi et coll. (58), la fréquence  $\nu_{\text{NH}}$  d'un groupement  $\text{N} - \text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$  est située vers  $3400\text{--}3450 \text{ cm}^{-1}$  ; si l'on admet que les composés 1 ont la structure 1b :  $\text{R}^1 - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} - \text{P} \begin{smallmatrix} \diagup \text{R}^2 \\ \diagdown \text{NMe}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$ , on peut difficilement attribuer la fréquence de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  au groupement NH près du phosphore, ce qui élimine cette structure.

Les deux bandes faibles, dont l'une est située vers  $3510 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre vers  $3410 \text{ cm}^{-1}$ , peuvent être attribuées aux modes de vibration de valence antisymétrique et symétrique d'un groupement  $\text{NH}_2$  "libre". Ces fréquences sont tout à fait comparables à celles de la N-phénylbenzylamidine (Tableau 2.5). La présence d'un groupement  $\text{NH}_2$  "libre" peut s'expliquer par les structures non chélatées 1c ou 1d (E).

La bande intense, située à  $3500 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée, sans ambiguïté, au mode de vibration de valence  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ anti}}$  "associé" de la structure 1a ; cependant on observe plusieurs bandes, entre  $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ , attribuables au mode de vibration  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$  "associé". Les fréquences de ces bandes augmentent quand on passe de  $\text{CCl}_4$  à  $\text{CHCl}_3$ , ce qui est un argument pour les attribuer à des  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$  "associé", et non pas à des harmoniques ou des bandes de combinaison des bandes  $\nu_{\text{C=N}}$  ou  $\delta_{\text{NH}_2}$ .

Gonçalves (14)(62) a étudié, en spectrographie infrarouge, l'amino-4 quinoxaline N-oxyde-3, où le groupement  $\text{NH}_2$  est chélaté par l'oxygène du groupement  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  :



La fréquence de la vibration  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$  "associé", située à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CCl}_4$ , augmente de  $30 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CHCl}_3$ . Cette augmentation de fréquence est interprétée par une association  $\text{CCl}_3 \dots \text{O}$  du N-oxyde, qui diminue la charge effective de l'oxygène, et rend moins forte la liaison  $\text{NH} \dots \text{O}$  intramoléculaire.

Il est vraisemblable que le chloroforme s'associe de la même manière avec l'oxygène du groupement phosphoryle. Par exemple sur le composé 1.1 (Fig. 2.3), les fréquences observées dans  $\text{CCl}_4$  : 3185, 3227 et  $3280 \text{ cm}^{-1}$  augmentent dans  $\text{CHCl}_3$  : 3190, 3237 et  $3297 \text{ cm}^{-1}$ .

Quant à la multiplicité de la bande  $\nu_{\text{NH}_2 \text{ sym}}$  "associé", elle pourrait s'expliquer par des isomères de conformation, dont les énergies d'interconversion seraient voisines. Le fait que dans  $\text{CCl}_4$ , la bande qui paraît la plus intense est située vers  $3230 \text{ cm}^{-1}$ , s'expliquerait alors par le changement des proportions d'un isomère en un autre <sup>\*</sup>.

#### Fréquence $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$

La bande de vibration de valence  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$  s'observe en général entre  $1350$  et  $1150 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau 2.7). Ce large domaine de fréquence est sans doute dû à la nature des substituants sur le phosphore, comme Daasch et Smith (64) ont été les premiers à le montrer. Plusieurs formules empiriques reliant  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$  à l'électronégativité des substituants ont été proposées (65). Laffite (66) propose, pour tous les dérivés phosphorylés, une relation entre la fréquence  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$  et les constantes de Taft des substituants ; l'auteur introduit un terme correctif lorsque le phosphore a des atomes de chlore ou des groupements SR.

$$\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}} (\text{cm}^{-1}) = 1174 + 26 \Sigma \sigma^* - 25 \Sigma X$$

$\sigma^*$  : constante de Taft des substituants du phosphore

$\Sigma X$  : nombre d'atomes de chlore ou de groupements SR liés au phosphore

L'environnement du phosphore, dans les composés 1, étant trop complexe pour appliquer la relation de Laffite, nous avons considéré les atomes directement liés au phosphore ; on a dans presque tous les cas trois atomes d'azote,

---

<sup>\*</sup> Majoral (63) a montré que l'équilibre conformationnel dans des oxo ou thio-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 dépendait de la constante diélectrique du solvant.

| N°         | R <sup>1</sup>                                | R <sup>2</sup>   | $\nu_{C=N}$                        | $\delta_{NH_2}$  | $\nu_{P \rightarrow O}$          | $\nu_{P-N}$ |
|------------|-----------------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|----------------------------------|-------------|
| <u>1.1</u> | CH <sub>3</sub>                               | NMe <sub>2</sub> | KBr CHCl <sub>3</sub><br>1635 1635 | KBr<br>1575 1566 | KBr CS <sub>2</sub><br>1200 1196 | KBr<br>990  |
| <u>1.2</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | NMe <sub>2</sub> | 1650 1634                          | 1590 1555 1555   | 1175 1170 1165                   | 985 975     |
| <u>1.3</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> | 1630 1636                          | 1570 1565        | 1185 1193                        | 980         |
| <u>1.7</u> | CH <sub>3</sub>                               | CH <sub>3</sub>  | 1635 1635                          | 1565             | 1205 1160                        | 970         |
| <u>1.8</u> | CH <sub>3</sub>                               | OCH <sub>3</sub> | 1636 1635                          | 1570 1565        | 1212 e 1204                      | 990 982e    |

Tableau 2.7 : Fréquences (en cm<sup>-1</sup>) caractéristiques dans la région 1700-900 cm<sup>-1</sup> des composés 1 du type



donc un environnement comparable à celui de  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ , dont la fréquence  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$  est vers  $1210 \text{ cm}^{-1}$ . On observe en général des fréquences  $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$  plus basses pour les composés 1 (Tableau 2.7), ce qui confirmerait l'existence de liaison hydrogène.

### Fréquences $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ et $\delta_{\text{NH}_2}$

A l'état solide, dispersé dans KBr, on observe deux bandes principales vers  $1635$  et  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau 2.7), excepté pour 1.2 ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) où on note trois bandes  $1650$ ,  $1590$  et  $1555 \text{ cm}^{-1}$ . En solution dans  $\text{CHCl}_3$ , ces deux bandes se situent vers  $1635 \text{ cm}^{-1}$  et  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ; cette dernière n'est pas toujours observable.

Ces fréquences sont comparables à celles de la N-phénylbenzylamidine. La bande située à  $1635 \text{ cm}^{-1}$  ne se déplace pas quand on passe de KBr à  $\text{CHCl}_3$ ; cette bande pourrait être attribuée à la bande de vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , alors

$$\begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

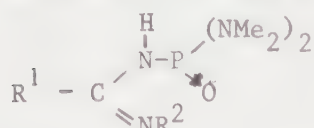
que celle à  $1570 \text{ cm}^{-1}$  dans KBr, abaissée de 5 à  $10 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{CHCl}_3$ , pourrait être attribuée à la vibration de déformation  $\delta_{\text{NH}_2}$ , cet abaissement de fréquence étant très souvent une méthode d'attribution d'une bande  $\delta_{\text{NH}_2}$  dans cette région.

Si les composés 1 existaient sous la forme 1b, on ne devrait observer dans cette région qu'une seule bande, vers  $1610\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$ , comme dans la N-éthylbenzylamidine (Tableau 2.5).

En conclusion, l'examen des spectres infrarouge des composés 1, dérivant des amidoximes simples, montre que ces composés existent principalement sous la forme chélatée 1a, en équilibre avec très peu de forme libre 1c ou 1d (E). La multiplicité des bandes vers  $3300\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$  pourrait être due à des isomères de conformation dont les proportions changent avec la nature du solvant.

2.1.3.2 Composés 1 dérivant d'amidoximes N-substituées.

Les fréquences caractéristiques des composés 1 dérivant des amidoximes N-substituées, sont rassemblées dans le tableau 2.8. Ces dérivés 1 peuvent exister sous plusieurs formes, comme ceux des amidoximes simples (Fig. 2.1). L'examen des spectres infrarouge ne permet pas de tirer des informations aussi sûres sur leur structure, comme dans le cas des dérivés 1 précédents : c'est ainsi que la fréquence attribuable à la bande de vibration  $\nu_{\text{NH}}$ , située vers  $3440\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ , est particulièrement élevée pour être dûe à une structure chélatée 1a : cette fréquence  $\nu_{\text{NH}}$  serait compatible avec une structure 1b



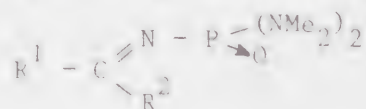
, mais ce serait en contradiction avec les conclu-

sions de la RMP (observation d'un couplage  $^3\text{J}_{\text{HNCH}_3}$  pour 1.5, absence de couplage  $^2\text{J}_{\text{HNP}}$  pour 1.4 et 1.5).

On pourrait alors attribuer cette bande aux structures non chélatées 1c ou 1d (E) ; 1c ayant la même configuration Z que 1a, on comprend difficilement qu'il n'y ait pas d'association intramoléculaire ; seul 1d ayant la configuration E expliquerait cette observation.

| N°         | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                            | $\nu_{\text{NH}}$ |                   | $\nu_{\text{C=N}}$    |                      | $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$ |                       | $\nu_{\text{P-N}}$ |
|------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|
|            |                               |                                           | CCl <sub>4</sub>  | CHCl <sub>3</sub> | KBr                   | CHCl <sub>3</sub>    | KBr                                   | CS <sub>2</sub>       | KBr                |
| <u>1.4</u> | CH <sub>3</sub>               | N-H<br> <br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 3442              | 3438              | 1620<br>1603e<br>1590 | 1627<br>1592         | 1195<br>1180                          | 1194e<br>1176<br>1168 | 970                |
| <u>1.5</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | N-H<br> <br>CH <sub>3</sub>               | 3458              | 3450              |                       | 1620<br>1600<br>1576 | 1206<br>1188                          | 1215<br>1196          | 980                |
| <u>1.9</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             |                   |                   | 1623                  | 1627                 | 1195                                  | 1212                  | 960<br>990         |

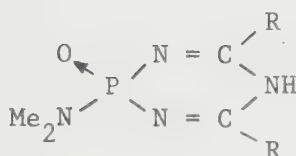
Tableau 2.8 : Fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des composés 1 du type



## 2.2 ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES DIHYDRO-2,5 Di R-4,6 DIMETHYLAMINO-2 OXO-2 TRIAZAPHOSPHORINNES-1,3,5,2.

### 2.2.1 Spectres de R.M.N. de $^{31}\text{P}$ .

Les déplacements chimiques des composés 2 (cf. préparation 1.2.1.2) sont rassemblés dans le tableau 2.9



| N°         | R                      | $\delta^{31}\text{P}$ |
|------------|------------------------|-----------------------|
|            | $\text{CH}_3$          | - 3,5                 |
| <u>2.1</u> | $\text{Me}_2\text{CH}$ | - 5                   |
| <u>2.2</u> | $\text{PhCH}_2$        | - 3,5                 |
| <u>2.3</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$ | - 1                   |

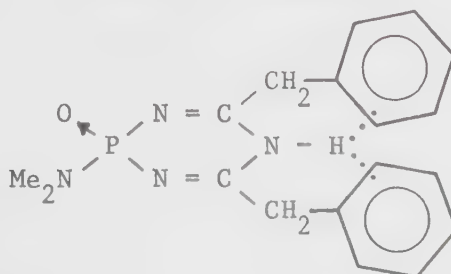
Tableau 2.9 : Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  ( $10^{-6}$ ) des composés 2

### 2.2.2 Spectres de R.M.N. de $^1\text{H}$ .

Les spectres de RMP des composés 2, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , sont rassemblés dans le tableau 2.10.

On peut faire les deux remarques suivantes :

- les déplacements chimiques des protons des groupements R sont légèrement différents.
- le déplacement chimique du proton du groupement NH dépend des substituants R :  $\delta\text{NH}$  égal à 12,3 et 11,1 ppm pour  $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5$ , et 1,53 ppm pour  $\text{R} = \text{PhCH}_2$ . Dans ce dernier cas, des associations du type  $\text{N-H}\cdots\pi$ , entre le groupement NH et les noyaux aromatiques des groupements benzyles, pourraient expliquer le signal du NH à champ fort, et le fait que les groupements  $\text{CH}_2$  se présentent sous la forme d'un système AB

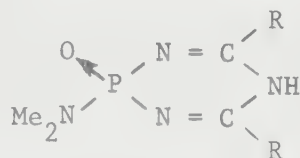


| N°         | R                                                                                |                                                                                  | $\delta$      |                                | J           | R                                                                                | $\delta$      |                                | J              | $\delta$ |       | $\delta_{\text{NH}}$ |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|----------|-------|----------------------|
| <u>2.1</u> | $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{H} \end{array}$             | $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{H} \end{array}$             | 1, 10         | 2, 7 - 308                     | 6, 4        | $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c}   \\ \text{H} \end{array}$             | 1, 21         | 2, 7 - 3, 08                   | 6, 4           | 2, 54    | 10, 3 | 12, 3                |
|            |                                                                                  |                                                                                  |               |                                |             |                                                                                  |               |                                |                |          |       |                      |
| <u>2.2</u> | $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \end{array}$<br>syst. AB | $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \end{array}$<br>syst. AB | 6, 90 - 7, 24 | $\nu_B$ 3, 33<br>$\nu_A$ 3, 62 | $J_{AB}$ 15 | $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \end{array}$<br>syst. AB | 6, 90 - 7, 24 | $\nu_B$ 3, 35<br>$\nu_A$ 3, 59 | $J_{AB}$ 14, 5 | 2, 32    | 11    | 1, 53                |
|            |                                                                                  |                                                                                  |               |                                |             |                                                                                  |               |                                |                |          |       |                      |
| <u>2.3</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{H}_p$ et m<br>$\text{H}_o$                      | $\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{H}_p$ et m<br>$\text{H}_o$                      | 7, 4 - 7, 7   | 8, 2 - 8, 5                    |             | $\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{H}_p$ et m<br>$\text{H}_o$                      | 7, 4 - 7, 7   | 8, 2 - 8, 5                    |                | 2, 63    | 10, 5 | 11, 1                |
|            |                                                                                  |                                                                                  |               |                                |             |                                                                                  |               |                                |                |          |       |                      |

Tableau 2.10 :  $\delta^1\text{H}$  ( $10^{-6}$ ) et J(Hz) des composés 2.

### 2.2.3 Spectres infrarouge.

Les fréquences caractéristiques des composés 2 sont rassemblées dans le tableau 2.11



| N°         | R                          | $\nu_{\text{NH}}$        | $\nu_{\text{C=N}}$  |                          | $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{O}}$ |                     | $\nu_{\text{P-N}}$ |
|------------|----------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|
| <u>2.1</u> | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | KBr                 | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | KBr                                   | $\text{CS}_2$       | KBr                |
|            |                            | <u>3411</u><br>3253 e    | 1650<br>1628        | 1656<br>1635             | 1228<br>1204<br><u>1187</u>           | 1228<br><u>1205</u> | 996                |
| <u>2.2</u> | $\text{PhCH}_2$            | 3390 e                   | <u>1640</u>         | <u>1652</u>              | 1224                                  | 1228                | 992                |
|            |                            | <u>3357</u>              | 1599                | 1630<br>1600             | <u>1202</u><br>1190                   | <u>1205</u>         |                    |
| <u>2.3</u> | $\text{C}_6\text{H}_5$     | 3380                     | 1630<br><u>1590</u> | 1652e<br><u>1596</u>     | <u>1222</u><br>1185e                  | <u>1224</u><br>1190 | 992                |

Tableau 2.11 : Fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des composés 2

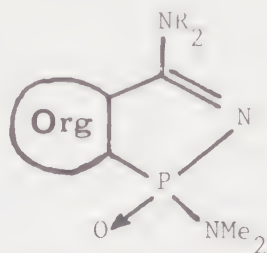
Les bandes  $\nu_{\text{NH}}$  des composés 2 sont larges et peu intenses ; leurs fréquences sont très variables. Dans le cas du composé 2.1, on observe deux bandes, dont la plus basse semble disparaître par dilution ; cette dernière bande pourrait être due à des associations intermoléculaires. Pour les composés 2.1 et 2.2, on observe deux bandes, au dessus de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , attribuables à la vibration  $\text{C=N}$  ; quant au composé 2.3 ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), son spectre infrarouge ne présente plus qu'une bande intense, au dessous de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ; cet abaissement de fréquence traduit certaine-

ment une conjugaison avec le cycle aromatique.

### 2.3 ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES DIMETHYLAMINO-2 OXO-2 BENZO-(3,4) AZAPHOSPHO-LENES-1,2,5.

#### 2.3.1 Spectres de R.M.N. de $^{31}\text{P}$ .

Les déplacements chimiques des composés 3, en solution dans le chlorure de méthylène, sont rassemblés dans le tableau 2.12 (voir également le tableau 1.1)

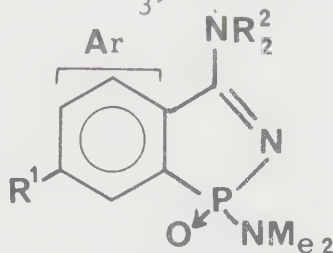


| N°         | Org | R                      | $\delta^{31}\text{P}$ ( $10^{-6}$ ) |
|------------|-----|------------------------|-------------------------------------|
| <u>3.1</u> |     | $\text{CH}_3$          | - 41                                |
| <u>3.2</u> |     | $\text{C}_2\text{H}_5$ | - 41                                |
| <u>3.3</u> |     | $\text{CH}_3$          | - 42                                |
| <u>3.4</u> |     | $\text{CH}_3$          | - 40                                |
|            |     | $\text{CH}_3$          | - 38                                |
|            |     | $\text{C}_2\text{H}_5$ | - 40                                |

Tableau 2.12: Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  des composés 3 (préparation 1.3.1)

### 2.3.2. Spectres de R.M.N. de $^1\text{H}$

Les déplacements chimiques caractéristiques des spectres de RMP des composés 3, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , sont rassemblés dans le tableau 2.13



| N°         | R <sup>1</sup> δ |      | δAr         | R <sup>2</sup> δ <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> |                      |                   | NMe <sub>2</sub> δ <sup>3</sup> J <sub>H-P</sub> |     |
|------------|------------------|------|-------------|------------------------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-----|
|            |                  |      |             |                                                |                      |                   |                                                  |     |
| <u>3.1</u> | H                |      | 7,26 - 7,86 | CH <sub>3</sub>                                | 3,46                 |                   | 2,58                                             | 10  |
| <u>3.2</u> | H                |      | 7,37 - 7,95 | CH <sub>3</sub><br> <br>CH <sub>2</sub>        | 1,39<br>3,80<br>3,86 | 7,1<br>7,1<br>7,1 | 2,62                                             | 9,4 |
| <u>3.3</u> | CH <sub>3</sub>  | 2,40 | 7,15 - 7,75 | CH <sub>3</sub>                                | 3,45                 |                   | 2,58                                             | 10  |
| <u>3.4</u> | Cl               |      | 7,5 - 8,02  | CH <sub>3</sub>                                | 3,50                 |                   | 2,65                                             | 10  |

Tableau 2.13 : Déplacements chimiques ( $10^{-6}$ ) et J(Hz) des composés 3.

Les protons benzéniques sont couplés avec le noyau du phosphore, et constituent avec celui-ci, un système complexe, non analysable au premier ordre, quand  $\text{R}^1 = \text{H}$ . Les protons aromatiques des composés 3.3 ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ) et 3.4 ( $\text{R}^1 = \text{Cl}$ ) constituent la partie ABK d'un système ABKX ( $\text{X} = \text{P}$ ). La détermination des déplacements chimiques et des constantes de couplage a été faite, d'une manière approximative, par une analyse au premier ordre, directement dans le cas du composé 3.4, et après découplage des protons du groupement méthyle ( $\text{R}^1$ ) dans le cas du composé 3.3. Ces valeurs ont été ensuite améliorées, (tableau 2.14), au moyen du programme LAOCOON III [Bothner et Castellano (67)]. Nous avons également déterminé directement les constantes de couplage, dans le cas du composé 3.4, en utilisant un inducteur de déplacement chimique (tableau 2.15).

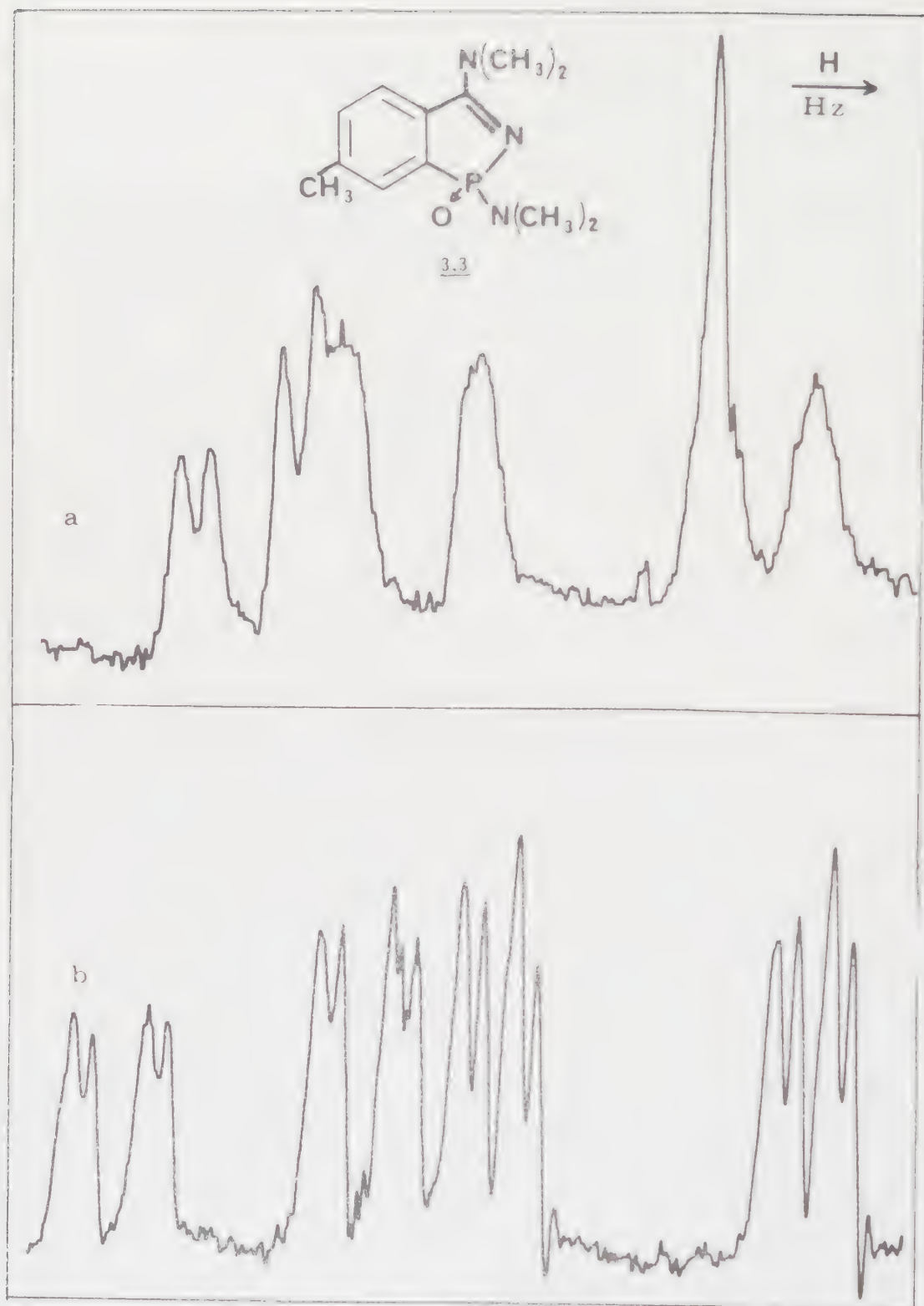
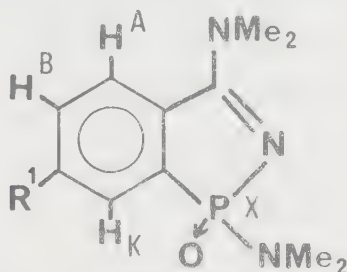


Fig. 2.4 : Signaux des protons aromatiques de 3.3

a) sans découplage, b) avec découplage des protons du groupement méthyle.

## Programme LAOCOON III -

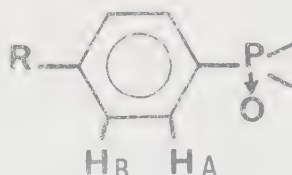
Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage (affinées par le programme LAOCOON III) des protons aromatiques des composés 3.3 et 3.4 sont rassemblées dans le tableau 2.14.



| N°                                             | R <sup>1</sup>  | δK   | δA   | δB   | J <sub>AB</sub> | <sup>5</sup> J <sub>AK</sub> | <sup>4</sup> J <sub>BK</sub> | <sup>3</sup> J <sub>KX</sub> | <sup>4</sup> J <sub>AX</sub> | <sup>5</sup> J <sub>BX</sub> |
|------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <u>3.3</u><br>(CDCl <sub>3</sub> )             | CH <sub>3</sub> | 7,53 | 7,66 | 7,26 | 7,98            | 0,69                         | 1,65                         | 10,07                        | 2,37                         | 1,62                         |
| <u>3.4</u><br>(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | Cl              | 7,50 | 7,21 | 7,04 | 8,43            | 0,53                         | 2,07                         | 9,28                         | 2,39                         | 1,09                         |

Tableau 2.14 : Valeurs affinées des déplacements chimiques ( $10^{-6}$ ) et des constantes de couplage (Hz) des protons aromatiques des composés 3.3 et 3.4.

Griffin et coll. (68) (69) ont remarqué que dans des composés aromatiques phosphorylés du type :



le signal du proton situé en ortho du groupement phosphorylé est toujours déblindé, par rapport au signal des autres protons aromatiques. Ce fait n'est observé que pour le dérivé 3.4 ; quand au dérivé 3.3, c'est le signal du proton situé en méta qui est le plus déblindé. Il semble donc, que le groupement R<sup>1</sup>, par son effet inducteur, est susceptible d'inverser l'effet du groupement phosphorylé.

### Eu(fod)<sub>3</sub>

Les mises au point récentes de Reuben (70), Granjean (71), Lefevre et Martin (72), Begue (73), Von Ammon et Fisher (74) montrent que depuis la publication de Hinckley (75), les inducteurs de déplacements chimiques sont très utilisés pour élucider des structures de composés organiques, bien que la contribution du terme de contact sur les déplacements des protons et la stoechio-

métrie de l'adduit réactif-substrat en solution ne soient pas toujours connues.

Le complexe paramagnétique jouant le rôle d'acide de Lewis provoque des déplacements induits en présence de substrat qui présente une ou plusieurs fonctions basiques au sens de Lewis. Les déplacements induits supposés principalement être du type pseudo contact, sont exprimés par la formule de Mc Connell et Robertson (76), pour une température donnée :

$$\Delta\delta = K \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r_i^3}$$

$\Delta\delta$  : déplacement induit de pseudo contact

K : constante pour un complexe donné

$r_i$  : distance entre l'atome d'Europium et un proton  $H_i$

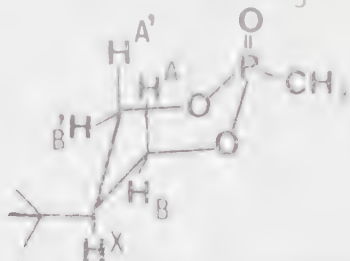
$\theta$  : angle entre les directions Eu- $H_i$  et Eu-site complexant.

Comme K est le même pour différents protons dans une même molécule, les déplacements induits deviennent fonction des distances et des angles. Souvent les déplacements induits semblent ne dépendre, avec une bonne approximation, que de la distance  $r_i$ .

Sanders et Williams (77) ont établi une classification de fonctions en présence d'Eu (dpm)<sub>3</sub>:

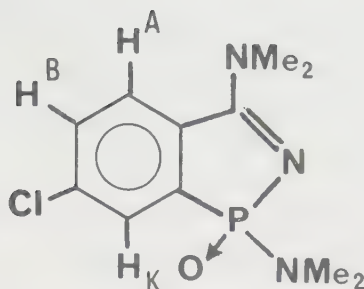
Amine > hydroxyle > cétone > aldéhyde > éther > ester > nitrile

Les composés ayant le groupement P=O sont des agents fortement complexants ; Kashman et Awer Bouch (78) ont montré qu'il était plus complexant que les groupes carbonyles ou acetals. Ward et coll. (79), Cuddy et coll. (80) ont également mis en évidence le pouvoir complexant du groupement phosphoryle. Corfield et Trippett (81) ont déterminé la configuration d'oxyde de phosphétanes en utilisant Eu(dpm)<sub>3</sub>. Yee et Bentrude (82) ont simplifié l'analyse d'un oxo-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 en utilisant Eu(dpm)<sub>3</sub> ;



ils retrouvent des valeurs de constante de couplage proches de celles déterminées à l'aide du programme LAOCOON III.

Nous avons enregistré le spectre RMN de <sup>1</sup>H du composé 3.4, en solution dans CDCl<sub>3</sub>, en présence de quantité croissante d'Eu(fod)<sub>3</sub> [fod = heptafluoro-1,1,1,2,2,3,3 diméthyl-7,7 octane (non-4,6)]. Les résultats sont rassemblés dans la tableau 2.15. C/S représente le rapport molaire Complexe d'euprium/Substrat.



| C/S                        | $\delta_{P-NMe_2}$ | $\delta_{H_K}$ | $\delta_{C-NMe_2}$ | $\delta_{H_A}$ | $\delta_{H_B}$ |
|----------------------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| 0                          | 2,60               | 7,74           | 3,45               | 7,65           | 7,45           |
| 0,14                       | 3,00               | 8,00           | 3,58               | 7,83           | 7,48           |
| 0,21                       | 3,24               | 8,20           | 3,69               | 7,90           | 7,51           |
| 0,29                       | 3,48               | 8,40           | 3,79               | 7,96           | 7,54           |
| $\Delta\delta_{max}^{ppm}$ | 0,88               | 0,66           | 0,34               | 0,31           | 0,09           |

Tableau 2.15 : Déplacements induits par  $Eu(Fod)_3$  des signaux du composé 3.4, en solution dans  $CDCl_3$ .

Les signaux correspondants aux groupements  $P-NMe_2$  et  $H_K$  sont les plus déplacés vers les champs faibles, ce qui indique bien une complexation par l'oxygène du groupement phosphoryle. On peut noter que des quantités croissantes de chélate d'euprômium entraînent une excellente séparation des raies, mais augmentent aussi leur largeur, rendant moins précise la mesure des constantes de couplage. Le rapport molaire  $C/S = 0,14$ , donne le meilleur spectre, que l'on a utilisé pour déterminer les constantes de couplage de la partie ABK du système ABKX (Tableau 2.16).

| C/S  | $^3J_{AB}$ | $^5J_{AK}$ | $^4J_{BK}$ | $^3J_{KX}$ | $^4J_{AX}$ | $^5J_{BX}$ |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0    | 8,43       | 0,53       | 2,07       | 9,28       | 2,39       | 1,09       |
| 0,14 | 8,50       | 0,4        | 1,8        | 9,8        | 2,5        | 1,0        |

Tableau 2.16 : Comparaison des constantes de couplage obtenues par le calcul, et déterminées directement à l'aide de  $Eu(Fod)_3$

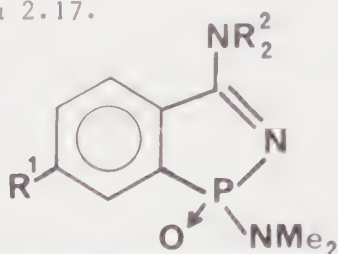
L'écart entre les valeurs des constantes de couplage obtenues au moyen du programme LAOCOON III, et celles obtenues directement à partir du spectre étalé par  $Eu(Fod)_3$ , est de l'ordre de  $[0,1-0,2]$  Hz, excepté pour le pro-

ton  $H_K$ , où on note un écart de 0,62 Hz. Les termes de contact pourraient expliquer cette augmentation de la constante de couplage, mais on pourrait tout aussi bien justifier cet écart en supposant que la complexation entraîne une déformation de l'angle dièdre



### 2.3.3 Spectres infrarouge.

Les fréquences des bandes caractéristiques des composés 3 sont rassemblées dans le tableau 2.17.



| N°         | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                | $\nu_{C=N}$ |                      | $\nu_{P \rightarrow O}$ |                     | $\nu_{P-N}$       |
|------------|-----------------|-------------------------------|-------------|----------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|
|            |                 |                               | KBr         | CHCl <sub>3</sub>    | KBr                     | CS <sub>2</sub>     | KBr               |
| <u>3.1</u> | H               | CH <sub>3</sub>               | 1590        | 1592                 | 1208                    | 1224                | 958<br><u>972</u> |
| <u>3.2</u> | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1586        | 1590e<br><u>1584</u> | 1220<br>1214            | <u>1226</u><br>1216 | 965<br>972        |
| <u>3.3</u> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 1588        | 1586                 | 1220<br><u>1202</u>     | <u>1228</u><br>1213 | 974               |
| <u>3.4</u> | Cl              | CH <sub>3</sub>               | 1588        | 1584                 | 1212                    | 1226                | 962               |

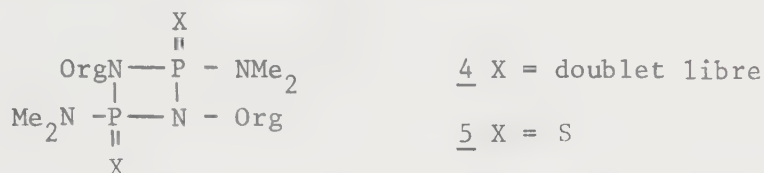
Tableau 2.17 : Fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes caractéristiques des composés 3.

La bande de vibration de valence  $\nu_{C=N}$  est située entre 1584 et  $1592 \text{ cm}^{-1}$ , valeur nettement inférieure à la fréquence de la bande correspondante dans les composés 1 et 2. Cet abaissement de fréquence peut être dû à la fois à la structure cyclique du composé, et surtout à une conjugaison avec le système  $\Pi$  du noyau aromatique.

## 2.4 ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES BIS(DIMETHYLAMINO)-2,4 DIAZADIPHOSPHÉTIDINES-1,3,2,4

### 2.4.1 Spectres de RMN de $^{31}\text{P}$ .

Les déplacements chimiques des diazadiphosphétidines dérivant des amidoximes O-alkylées et des amines aromatiques sont rassemblés dans le tableau 2.18. Les signaux sont à champ plus faible que celui observé par Devillers (45) pour la diazadiphosphétidine dans laquelle  $\text{Org} = \text{C}-\text{CH}_3$  ( $\delta^{31}\text{P} = -154$ ) ; de même ils apparaissent à champ plus faible que les composés du phosphore tricoordiné, ayant trois liaisons  $\text{P}^{\text{III}}-\text{N}$  [Gerrard et Hudson (83)] . C'est un fait déjà observé par Jefferson et coll. (39), dans le cas de dichloro-2,4 diazadiphosphétidines, dont les déplacements chimiques sont inférieurs à -210 ppm.



| N°                                           | <u>4.1</u>         | <u>4.2</u>         | <u>4.3</u>                    | <u>4.4</u>                       | <u>5.1</u>         | <u>5.2</u>         |
|----------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Org                                          | C-Ph<br>  <br>NOMe | C-Ph<br>  <br>NOEt | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C-Ph<br>  <br>NOMe | C-Ph<br>  <br>NOEt |
| $\delta^{31}\text{P}$<br>(10 <sup>-6</sup> ) | -168               | -167               | -169                          | -169                             | -56                | -56                |

Tableau 2.18 : Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  des composés 4 et 5.

Les substituants du phosphore, dans les composés 4 et 5, peuvent être situés en cis ou en trans par rapport au plan du cycle. Par diffraction des rayons X, Muir et Nixon (84), Ibrahim et coll. (85), Keat et coll. (86), Peterson et Wagner (87) ont mis en évidence cette isomérisie dans des diazadiphosphétidines-1,3,2,4 (phosphore tri et tétracoordiné) ; il semble de plus que le cycle soit plan quand un dérivé est trans, et légèrement gauche quand un dérivé est cis.

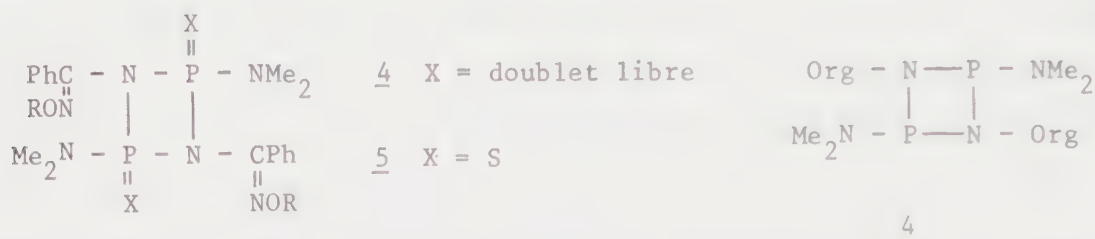
Green et coll. (88) observent, dans les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  de dichloro-2,4 dioxo-2,4 diazadiphosphétidines, deux signaux distants de 2,5 à 3 ppm, qu'ils ont attribués à des isomères géométriques.

En RMN de  $^{31}\text{P}$ , les composés 4 et 5 présentent un seul signal, ce qui

semble indiquer la présence d'un seul isomère cis ou trans.

## 2.4.2 Spectres de RMN de $^1\text{H}$ .

Les déplacements chimiques des signaux caractéristiques des spectres de RMP des composés 4 et 5, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , sont rassemblés dans le tableau 2.19



| N°         | R                                       | $\delta$     | $^3J_{\text{HH}}$ | Ph        | Org                                                                | NMe <sub>2</sub> |
|------------|-----------------------------------------|--------------|-------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------|------------------|
| <u>4.1</u> | CH <sub>3</sub>                         | 3,80         |                   | 7,38      |                                                                    | 2,43-2,58        |
| <u>4.2</u> | CH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> | 4,09<br>1,27 | 6,8<br>6,8        | 7,30      |                                                                    | 2,52-2,66        |
| <u>5.1</u> | CH <sub>3</sub>                         | 3,82         |                   | 7,30-7,75 |                                                                    | 2,2 - 2,55       |
| <u>5.2</u> | CH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> | 4,10<br>1,29 |                   | 7,20-7,65 |                                                                    | 2,00-3,00        |
| <u>4.3</u> |                                         |              |                   |           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 6,50-7,30                            | 2,75-2,89        |
| <u>4.4</u> |                                         |              |                   |           | (p)CH <sub>3</sub> 2,20<br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6,43-7,00 | 2,70-2,84        |

Tableau 2.19 :  $\delta^1\text{H}$  ( $10^{-6}$ ) et J(Hz) des composés 4 et 5.

### Substituant du phosphore -

Dans les spectres de RMP des composés 4, le massif des protons des groupements  $\text{NMe}_2$  montre un couplage virtuel. Il constitue la partie A d'un système  $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$  (Fig. 2.5). Il se présente sous forme d'un pseudo triplet, dont les raies extrêmes sont distantes respectivement de 8,6 et 8 Hz pour les dérivés

des amidoximes et ceux des amines. La bande centrale ne présente pas de structure fine, aussi le calcul des constantes de couplage ne peut être fait par la méthode de Harris (89).

De tels systèmes ont déjà été observés dans le cas de diméthylamino-2,4 diazadiphosphétidines ( $P^{IV}$  et  $P^{III}$ ) par Green et coll. (88) et par Devillers (45).

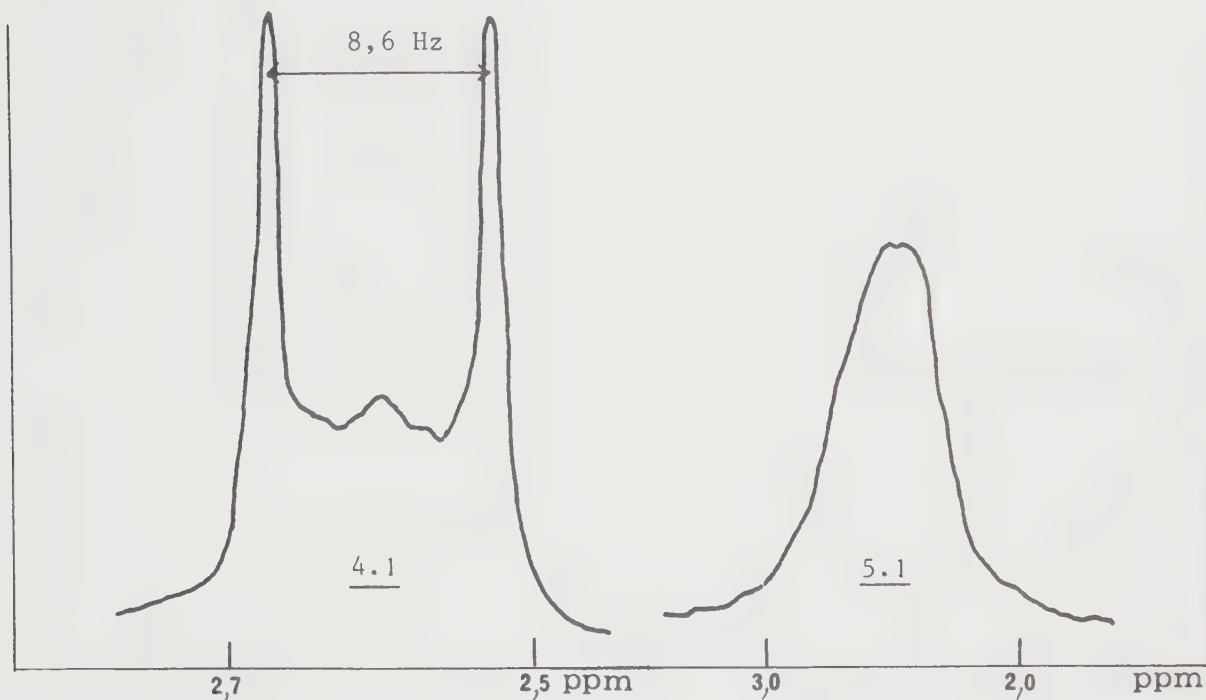
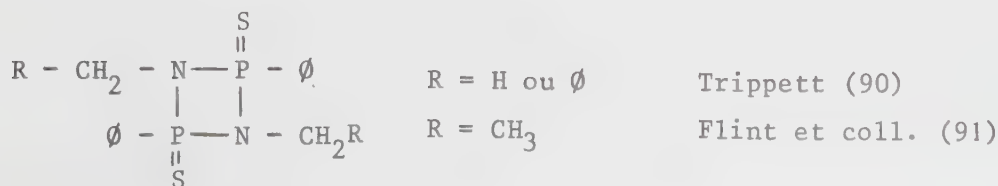


Fig. : 2.5 Signaux des groupements P - NMe<sub>2</sub> dans 4.1 et 5.1

Dans les spectres de RMP des composés 5, les protons des groupements NMe<sub>2</sub> donnent un signal très large (cf. Fig. 2.5). Ce changement d'aspect serait peut-être dû à un couplage  $^2J(P^{IV}-N-P^{IV})$  des composés 5, supérieur au couplage  $^2J(P^{III}-N-P^{III})$  des composés 4. Jefferson et coll. (39) ont mesuré des couplages  $^2J(P-N-P)$  de 3,7 à 46 Hz sur des diazadiphosphétidines ayant des atomes de phosphore différemment substitués, ou présentant un nombre de coordination différent.

#### Substituant de l'azote intracyclique -

Trippett (90) observe dans les spectres de RMP de diazadiphosphétidines du type :



deux signaux dûs aux protons du groupement méthylène couplés avec les deux atomes de phosphore ; il les attribue à des isomères géométriques.

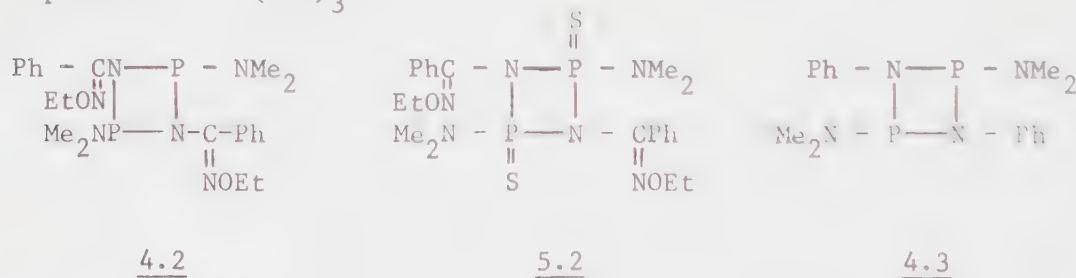
Flint et coll. (91) ont préparé des diazadiphosphétidines de la même famille, et ont séparé les deux isomères géométriques *cis* et *trans*. Ils ont utilisé les spectrométries de RMP, IR et Raman pour déterminer les configurations des isomères (92). Ces résultats ont été confirmés par diffractométrie aux rayons X (85). En effet l'isomère *cis* possède un plan de symétrie (groupe de symétrie  $C_{2v}$ ) tandis que l'isomère *trans* a un centre de symétrie (groupe de symétrie  $C_i$ ). En RMP, dans l'isomère *cis*, les protons du groupement méthylène apparaissent équivalents ; le signal correspondant montre un couplage avec les deux atomes de phosphore (un triplet dans le cas où  $R = \emptyset$  ; un système de 12 raies dans le cas où  $R = CH_3$ ). Dans l'isomère *trans*, les protons des méthylènes sont inéquivalents, constituant un système AB ; par suite du couplage avec les deux atomes de phosphore, le signal correspondant présentera 12 raies, pour  $R = \emptyset$ , et 48 raies si  $R = CH_3$ .

Cette méthode n'est pas applicable dans le cas des composés 4 et 5, ces derniers ne possédant pas de groupement méthylène ou isopropyle, sur l'azote intracyclique, permettant d'observer des inéquivalences éventuelles dûes à la structure *trans*.

Le fait que les composés 4.1 et 4.2 présentent un seul signal, dû aux groupements méthyle ou éthyle, nous semble un argument supplémentaire en faveur d'un seul isomère *cis* ou *trans*.

#### Utilisation de l' $Eu(Fod)_3$ -

Pour essayer de choisir entre les deux structures isomères *cis* ou *trans*, nous avons enregistré les spectres de RMP des composés 4.2, 4.3 et 5.2, en présence d' $Eu(Fod)_3$ .



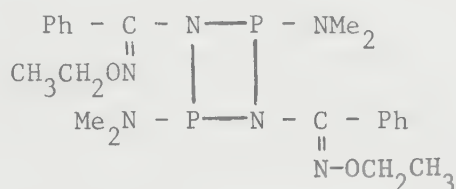
Nous n'avons observé de déplacements chimiques induits que pour le dérivé 4.2.

Il est étonnant que le composé 4.3 ne se complexe pas avec l' $Eu(Fod)_3$  car il possède trois sites de complexation possibles avec le chélate d'euprium.

- l'atome de phosphore ( $P^{III}$ )
- l'atome d'azote intracyclique (groupement N-Ph)
- l'atome d'azote exocyclique (groupement  $NMe_2$ )

Sanders et Williams (77) ont observé que les phosphines se complexent très peu avec les sels de terre rare. Ernst et Mannschreck (93) ont relié les déplacements chimiques induits d'anilines p-substituées, en présence d' $Eu(dpm)_3$ , au pKa des bases. Cependant des substitutions en ortho ou sur l'azote montrent que l'encombrement stérique des substituants diminue la complexation avec  $Eu(dpm)_3$ . Le fait que le composé 4.3 ne se complexe pas avec  $Eu(Fod)_3$  peut donc s'expliquer parce que le phosphore et l'azote intracyclique sont des sites trop peu basiques, et que l'azote exocyclique est trop encombré stériquement pour s'associer avec  $Eu(Fod)_3$ .

Les déplacements chimiques induits par  $Eu(Fod)_3$  des signaux du composé 4.2 sont rassemblés dans le tableau 2.20



4.2

| C/S                                      | $\delta\text{Ph}$   |                     |                      |                    |                          |
|------------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
|                                          | $\delta\text{CH}_2$ | $\delta\text{CH}_3$ | $\delta\text{NMe}_2$ | $\delta\text{H}_o$ | $\delta\text{H}_{(m+p)}$ |
| 0                                        | 4,00                | 1,26                | 2,46                 | 7,26               | 7,26                     |
| 0,18                                     | 4,26                | 1,37                | 2,56                 | 7,30               | 7,30                     |
| 0,36                                     | 4,43                | 1,46                | 2,62                 | 7,55               | 7,30                     |
| 0,48                                     | 4,63                | 1,56                | 2,71                 | 7,70               | 7,32                     |
| 0,57                                     | 4,78                | 1,64                | 2,77                 | 7,80               | 7,35                     |
| $\Delta\delta_{\text{max}}^{\text{ppm}}$ | 0,78                | 0,38                | 0,31                 | 0,54               | 0,09                     |

Tableau 2.20 : Déplacements induits par  $Eu(Fod)_3$  des signaux du composé 4.2, en solution dans  $\text{CDCl}_3$

L'examen du tableau 2.20 montre que les déplacements induits vers les champs faibles, des signaux de 4.2 suivent l'ordre :

$$\delta\text{CH}_2 > \delta\text{H}_o > \delta\text{CH}_3 > \delta\text{NMe}_2 > \delta\text{H}_{(m+p)}$$

Il faut noter que le déplacement induit des signaux des protons en ortho du cycle benzénique n'apparaît que pour une valeur de C/S assez grande.

Berlin et Ragaraju (94) ont étudié l'isomérisie syn et anti d'oximes en présence d' $\text{Eu(dpm)}_3$  ; la coordination se fait par le doublet de l'azote : les protons situés en anti sont plus déblindés que les protons correspondants de la forme syn.



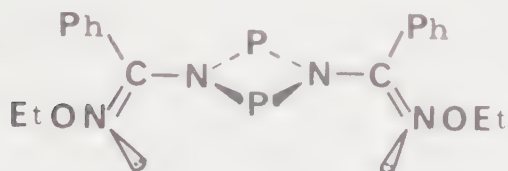
forme syn (Z)



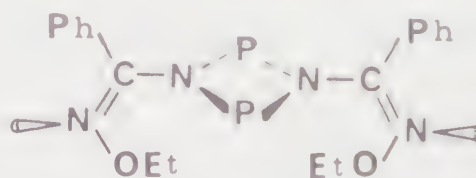
forme anti (E)

Tronchet et coll. (95) arrivent à la même conclusion, avec des oximes dérivant de sucres.

Ces résultats et les déplacements chimiques induits observés avec le composé 4.2 nous suggèrent que la complexation se fait par le doublet de l'azote de la fonction  $=\text{N-OEt}$ , qui peut d'ailleurs exister sous les formes syn (Z) ou anti (E) [cf. Fig. 2.6] .



anti (E)



syn (Z)

Fig. 2.6: Isomères Z et E de 4.2

Le composé 5.2, qui est l'homologue thiophosphorylé de 4.2, ne se complexe pas avec  $\text{Eu(Fod)}_3$ . Ceci nous suggère que si le composé 4.2 existe sous la configuration E, et que l'euprimum se place sous le plan du cycle, les deux atomes de soufre introduisent une gêne stérique. Par contre dans la configuration Z, la présence des atomes de soufre n'introduit pas de gêne stérique pour l'euprimum (Fig. 2.6).

Le composé 4.2 a deux azotes identiques, capables de former des adduits avec le chélate d'euprimum. On a peu étudié des composés ayant deux sites de complexation identiques. Armarego et coll. (96) ont étudié des hétérocycles azotés ayant deux azotes équivalents ; ils pensent qu'il se produit un échange très rapide entre l'euprimum et chacun des deux sites équivalents de la molécule complexée.

Nakanishi et coll. (97) (98), Tjan et Visser (99), Grotens et coll (100), pensent quand à eux, qu'une complexation bidentée peut se faire lorsque les deux sites de complexation sont proches : les interactions de contact deviennent alors importantes.

Sur un modèle moléculaire Drieding, si on suppose que le composé 4.2 a la configuration E (Fig. 2.6) et que l'euporium se place dans l'axe du doublet de l'azote, la distance entre les deux atomes d'azote semble trop grande pour former un complexe bidenté avec l'euporium. Il se produit vraisemblablement un équilibre rapide entre l'euporium et chacun des atomes d'azote, comme dans le cas d'hétérocycles azotés d'Armarego et coll. (96).

- Si les groupements  $\text{NMe}_2$  liés aux atomes de phosphore sont situés en trans, en supposant que  $\text{Eu}(\text{Fod})_3$  est situé sous le plan du cycle (Fig. 2.6), on devrait observer des déplacements induits différents pour les signaux des groupements  $\text{NMe}_2$  : le signal correspondant au groupement  $\text{NMe}_2$ , situé du même côté que l'euporium, devrait être plus fortement déplacé vers les champs faibles, que celui correspondant à l'autre groupement  $\text{NMe}_2$ .

- Si les groupements  $\text{NMe}_2$  sont situés en cis, il est logique de penser que l'euporium va se placer, pour des raisons d'encombrement stérique, de l'autre côté du plan du cycle, et leurs déplacements induits seront identiques. Or on n'observe pas de séparation de signaux des groupements  $\text{NMe}_2$ , quand on ajoute  $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ , ce qui serait en faveur de la structure cis.

Il convient cependant de considérer ce résultat avec prudence; en effet, on ne connaît pas la géométrie de la coordination, ni la stoechiométrie de l'équilibre chélate d'euporium - substrat.

### 2.4.3 Spectres infrarouge et Raman

#### 2.4.3.1 Spectres infrarouge.

Les fréquences des bandes caractéristiques des composés 4 et 5, dispersés dans KBr, sont rassemblées dans le tableau 2.21.

Dans les spectres des composés 4 et 5, on observe des bandes, vers  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribuées à des vibrations  $\nu_{\text{CH}}$ . Braunholtz et coll. (101) ont montré que dans le cas du groupement  $\text{N}-\text{CH}_3$ , l'intensité de la bande du vibreur C-H dépendait de la conjugaison du doublet de l'azote. Si la conjugaison de ce doublet est forte, l'intensité de  $\nu_{(\text{CH})}$  est faible. L'intensité des bandes observées étant moyenne, il est difficile d'en tirer un quelconque argument quant à la conjugaison du doublet de l'azote du groupement  $\text{NMe}_2$  des diazadiphosphétidines.

Dans la région de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , il n'est pas possible de séparer la vibration  $\nu_{\text{C=N}}$  des vibrations  $\nu_{\text{C=C}}$  des noyaux aromatiques, pour les composés 4.1, 4.2, 5.1, et 5.2.

| <div>Org - N - P - NMe<sub>2</sub><br/>          <br/>Me<sub>2</sub>N - P - N - Org</div> <div>4</div> |                    |                    |                                                                                   |                                                                                   | <div>Org - N - P - NMe<sub>2</sub><br/>          <br/>Me<sub>2</sub>N - P - N - Org</div> <div>S<br/>↑<br/>S</div> <div>5</div> |                       |                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
| N°                                                                                                     | 4.1                | 4.2                | 4.3                                                                               | 4.4                                                                               | 5.1                                                                                                                             | 5.2                   |                                                   |
| Org                                                                                                    | Ph-C<br>  <br>MeON | Ph-C<br>  <br>EtON |  |  | Ph - C<br>  <br>(MeO)                                                                                                           | Ph - C<br>  <br>Et ON | Attribution<br>Proposée                           |
|                                                                                                        | 2810<br>2790       | 2790               | 2798<br>2790                                                                      | 2792<br>2785                                                                      | 2808                                                                                                                            | 2815<br>2799          | $\nu$ C-CH <sub>3</sub>                           |
|                                                                                                        | 1590<br>1570       | 1588<br>1565       | 1620<br>1592<br>1570                                                              | 1612<br>1568                                                                      | 1607                                                                                                                            | 1604<br>1573          | $\nu$ C=N ou<br>C=C                               |
|                                                                                                        | 1284               | 1280               | 1290                                                                              | 1278                                                                              | 1297                                                                                                                            | 1290                  | $\nu$ C-CH <sub>3</sub><br>(P-N-CH <sub>3</sub> ) |
|                                                                                                        | 985<br>965<br>930  | 993<br>970<br>943  | 991<br>972                                                                        | 972                                                                               | 1000<br>987                                                                                                                     | 1000<br>988           | $\nu$ P-N<br>(exocycl.)                           |
|                                                                                                        | 885                | 876                | 886<br>876                                                                        | 885                                                                               | 885                                                                                                                             | 877                   | $\nu$ P-N<br>(intracycl.)                         |

Tableau 2.21 : Fréquences( $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des composés 4 et 5.

Vers  $1280\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$ , on observe une bande forte et large, pour les composés 4, qui peut être attribuée à la vibration de valence  $\nu(\text{N-C})$  dans le groupement  $\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ . Pour les composés 5, la bande observée dans cette région est moins intense.

Dans la région de  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , on observe surtout une bande intense vers  $970\text{ cm}^{-1}$ , attribuable à la liaison P-N exocyclique du groupement  $\text{P-NMe}_2$ . Cette valeur est en accord avec celles que mentionnent R. Mathis et coll. (102), pour des composés du phosphore tricoordiné. Pour les composés 5, on observe deux bandes fortes vers  $1000$  et  $988\text{ cm}^{-1}$ , dont l'une au moins pourrait être attribuée à cette liaison.

Vers  $875\text{--}855\text{ cm}^{-1}$ , on observe pour les composés 4, une bande intense

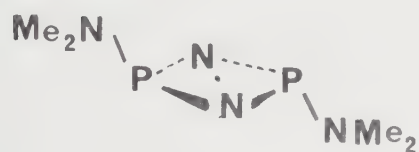
et complexe, qui selon Chapman et coll. (103) serait attribuable aux vibrations P-N du cycle.

Remarque :

Nous retrouvons dans les composés 4 et 5, les mêmes fréquences des bandes caractéristiques que celles observées par Devillers (50) dans le spectre infrarouge de la bis(diméthylamino)-2,4 diacétyl-1,3 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.

2.4.3.2 Comparaison des spectres IR et Raman.

Flint et coll (92) ont comparé, dans le domaine  $100-1200\text{ cm}^{-1}$ , les spectres infrarouge et Raman de diazadiphosphétidines, afin de déterminer leur configuration respective (cis ou trans). Nous avons utilisé cette méthode dans le cas des composés 4 et 5. En effet soit ces molécules sont centro symétriques, si les substituants du phosphore sont en trans l'un par rapport à l'autre, elles appartiennent au groupe de symétrie  $C_i$ , soit elles possèdent un axe de symétrie  $C_2$ , et appartiennent au groupe  $C_{2v}$ .



$C_i$



$C_{2v}$

L'examen des tables de caractères de molécules appartenant aux mêmes groupes [Weissberger (104)] montre que dans le cas d'une molécule cis, les vibrations actives en Raman et en infrarouge seront pratiquement les mêmes, alors que dans le cas d'une molécule trans, on ne doit trouver aucune coïncidence.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2.22, les fréquences des bandes caractéristiques IR et Raman, dans le domaine  $400-1200\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres IR et Raman du composé 4.2 ont neuf bandes qui coïncident à  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ , et cinq bandes à  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ . Le composé 4.4 présente cinq bandes à  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ . Le composé 5.2 a quatre bandes à  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  et trois bandes à  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats seraient donc en faveur d'une structure cis pour les composés 4 et 5.

| $  \begin{array}{c}  \text{Ph} - \text{C} - \text{N} - \text{P} - \text{NMe}_2 \\    \quad   \\  \text{EtON} \quad   \\  \text{Me}_2\text{N} - \text{P} - \text{C} - \text{Ph} \\  \quad \quad \quad    \\  \quad \quad \quad \text{NOEt}  \end{array}  $ <p>4.2</p> |            | $  \begin{array}{c}  \text{Me} \quad \text{N} - \text{P} - \text{NMe}_2 \\    \quad   \\  \text{Me}_2\text{N} - \text{P} - \text{N} - \text{C} - \text{Ph} \\  \quad \quad \quad    \\  \quad \quad \quad \text{NOEt}  \end{array}  $ <p>4.4</p> |            | $  \begin{array}{c}  \text{Ph} - \text{C} - \text{N} - \text{P} - \text{NMe}_2 \\    \quad   \\  \text{EtON} \quad   \\  \text{Me}_2\text{N} - \text{P} - \text{N} - \text{C} - \text{Ph} \\  \quad \quad \quad    \quad   \\  \quad \quad \quad \text{S} \quad \text{NOEt}  \end{array}  $ <p>5.2</p> |           |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| RAMAN (1)                                                                                                                                                                                                                                                            | INFRAROUGE | RAMAN (1)                                                                                                                                                                                                                                        | INFRAROUGE | RAMAN (1)                                                                                                                                                                                                                                                                                              | RAMAN (2) | INFRAROUGE |
| 403,5 m                                                                                                                                                                                                                                                              |            | 409,5 f                                                                                                                                                                                                                                          | 490 F      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 457 m      |
| 459,5 f *                                                                                                                                                                                                                                                            | 460 f *    | 511,5 f                                                                                                                                                                                                                                          | 524 m      | 469,5 m *                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 473 m *   | 472 f *    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 500 m      | 555,5 f X                                                                                                                                                                                                                                        | 568 f X    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 474 m      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 508 F      |                                                                                                                                                                                                                                                  | 588 m      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 511 F      |
| 568,5 m                                                                                                                                                                                                                                                              |            |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 609 F      |
| 597,5 m *                                                                                                                                                                                                                                                            | 596 F *    | 610 m                                                                                                                                                                                                                                            |            | 613 f *                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 614 m *   | 614 m *    |
| 615 m *                                                                                                                                                                                                                                                              | 615 f *    | 631 f *                                                                                                                                                                                                                                          | 634 m *    | 635,5 f                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 635 m     | 643 F      |
| 648,5 F *                                                                                                                                                                                                                                                            | 650 m *    | 676,5 m *                                                                                                                                                                                                                                        | 678 F *    | 674,5 f                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           | 683 F      |
| 675 F X                                                                                                                                                                                                                                                              | 679 m X    | 702 f *                                                                                                                                                                                                                                          | 703 f *    | 701 f X                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           | 696 F X    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 689 F      |                                                                                                                                                                                                                                                  | 784 m      | 726 f                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 697 m      | 793 F                                                                                                                                                                                                                                            |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 738 f     |            |
| 703 f                                                                                                                                                                                                                                                                |            |                                                                                                                                                                                                                                                  | 807 F      | 751 f X                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           | 756 F      |
| 707 f                                                                                                                                                                                                                                                                |            |                                                                                                                                                                                                                                                  | 830 m      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 760 m      |
| 757 m *                                                                                                                                                                                                                                                              | 760 F *    |                                                                                                                                                                                                                                                  | 888 F      | 791 f                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 798 F      | 969 m *                                                                                                                                                                                                                                          | 972 F *    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 799 f      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 809 m      | 1010,5 f                                                                                                                                                                                                                                         | 1019 f     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 832 F      |
| 847,5 m                                                                                                                                                                                                                                                              |            |                                                                                                                                                                                                                                                  | 1041 f     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 892 F      |
| 858,5 f                                                                                                                                                                                                                                                              | 876 F      |                                                                                                                                                                                                                                                  | 1061 m     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 916        |
| 917 f *                                                                                                                                                                                                                                                              | 917 m *    |                                                                                                                                                                                                                                                  | 1109 m     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 938 f *   | 940 m *    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 943 F      |                                                                                                                                                                                                                                                  | 1122 F     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 943 F      |
| 975 m X                                                                                                                                                                                                                                                              | 970 F X    | 1182,5 F *                                                                                                                                                                                                                                       | 1184 F *   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 961 f      |
| 988,5 m X                                                                                                                                                                                                                                                            | 933 m X    |                                                                                                                                                                                                                                                  | 1192 m     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 983 m X   | 988 F X    |
| 1001 F                                                                                                                                                                                                                                                               |            | 1211,5 m                                                                                                                                                                                                                                         |            | 998 F *                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1000 F *  | 1000 F *   |
| 1027 m *                                                                                                                                                                                                                                                             | 1026 m *   |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 1045 m     |
| 1048,5 f X                                                                                                                                                                                                                                                           | 1045 F X   |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 1050 F     |
| 1069,5 f *                                                                                                                                                                                                                                                           | 1068 m *   |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1089 f    | 1085       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1117 F     |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 1100 m     |
| 1123 F X                                                                                                                                                                                                                                                             | 1127 F X   |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1158 m    | 1105 F     |
| 1155 F *                                                                                                                                                                                                                                                             | 1152 f *   |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           | 1170 F     |
| 1179,5                                                                                                                                                                                                                                                               | 1200       |                                                                                                                                                                                                                                                  |            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1194 f    | 1185 m     |

f : faible ; m : moyen ; F : fort ; \* : coincidence à  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , X coincidence à  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

Raman (1) 488 nm      Raman (2) 632,8 nm

Tableau 2.22 : Comparaison des spectres I.R. et Raman des composés 4.2, 4.4 et 5.

## DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DES AMINO ET DES CHLOROPHOSPHINES SUR LES AMIDOXIMES CONDUISANT A  
DES COMPOSES DU PHOSPHORE PENTA ET HEXACOORDINE



### CHAPITRE 3

REACTIONS DE SYNTHÈSE ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS



### 3.1 STRUCTURE DES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES PENTA ET HEXACOORDINES.

#### 3.1.1 Composés du phosphore pentacoordiné.

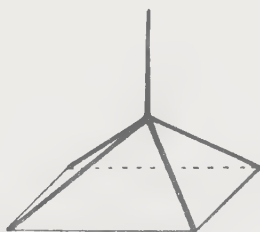
Le phosphore appartient au groupe V (P, As, Sb, Bi...), il possède cinq électrons périphériques pouvant donner cinq liaisons. Les composés ayant cinq ligands autour du phosphore sont appelés phosphoranes. Deux monographies récentes d'Hellwinkel (105) et de Luckenbach (106) montrent que la structure et la stéréochimie de ces dérivés sont très étudiées depuis une quinzaine d'années. Les phosphoranes peuvent échanger les positions de leurs ligands soit par rupture de liaisons et recombinaison, soit par déformation de liaisons. Une connaissance de ces processus d'échange est nécessaire pour expliquer par exemple les réactions biochimiques des composés du phosphore : il est en effet admis maintenant que les phosphoranes sont des intermédiaires, ou des états de transition, dans beaucoup de réactions de composés du phosphore tétracoordiné [Westheimer (107) ; Mislow (108) ; Hudson (109) ; Gallagher et Jenkin (110) etc.].

Les isomères géométriques les plus probables des phosphoranes sont : la bipyramide trigonale (BPT), la pyramide à base carrée (PBC) et le coin tors.



hybridation  $sp^3d_{z^2}$   
bipyramide trigonale

groupe de symétrie  $D_{3h}$



$sp^3d_{x^2-y^2}$   
pyramide à base carrée

$C_{4v}$



$sp^3d_{(xy)}$   
coin tors

$C_s$

La plupart des méthodes utilisées [cf. la mise au point d'Holmes (111)] :

- diffraction de rayons X ou d'électrons
- spectrométrie infrarouge
- spectrométrie de microondes
- résonance magnétique nucléaire du fluor et du proton en température variable
- résonance quadrupolaire nucléaire du chlore

confirment la structure bipyramide trigonale des phosphoranes et l'existence de liaisons axiales et équatoriales de caractéristiques différentes. C'est ainsi que les deux liaisons axiales sont toujours plus longues que les trois liaisons équatoriales ; les constantes de force de vibration de valence sont plus grandes pour des liaisons équatoriales, car il correspond à celles-ci des fréquences de vibration plus élevées ; la constante de couplage  $J_{P-F}$

équatoriale est toujours supérieure à  $J_{P-F}$  axiale dans les fluorophosphoranes etc...

### Electronégativité des substituants

Muttterties et coll. (112) ont montré expérimentalement que les substituants les plus électronégatifs, entourant un atome de phosphore, occupent préférentiellement les sites axiaux de la bipyramide trigonale. Cela réduit le nombre de stéréoisomères possibles.

Un certain nombre d'approches théoriques, basées sur des méthodes de calcul différentes :

- orbitales hybrides [Bent (113)]
- orbitales moléculaires [Rundle (114)]
- répulsion électrostatique [Gillespie (115)]
- calculs semi-empiriques [Hoffmann et coll (116), Florey et Cusach (117); Gillespie et coll (118)]
- calculs non empiriques [Rauk et coll (119)]

ont été effectuées sur les structures électroniques, les liaisons et les barrières d'isomérisation intramoléculaire de phosphoranes connus ou hypothétiques.

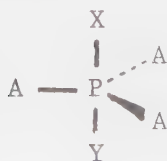
Ces calculs confirment la "règle" de Muttterties : les substituants les plus électronégatifs préféreront occuper les positions apicales dans une bipyramide trigonale, mais ils apportent d'autres informations dont les principales sont [Trippett (120)] :

1°/ Dans le cas d'une pyramide à base carrée, les substituants électronégatifs et accepteurs d'électrons  $\Pi$  préféreront occuper les positions de base (116) (119) ; les substituants donneurs d'électrons  $\Pi$  occuperont le site axial (116).

2°/ Dans le cas d'une bipyramide trigonale, le recouvrement des orbitales est meilleur avec des donneurs d'électrons  $\Pi$  en position équatoriale (118) (116); le recouvrement des orbitales est meilleur pour des accepteurs d'électrons  $\Pi$  en position apicale. L'apicophilicité globale d'un groupement est donc un compromis entre son électronégativité et ses propriétés de donneur ou accepteur d'électrons (116).

3°/ Un substituant donneur d'électrons en position équatoriale aura, de préférence, son orbitale "donneur" dans le plan équatorial (116).

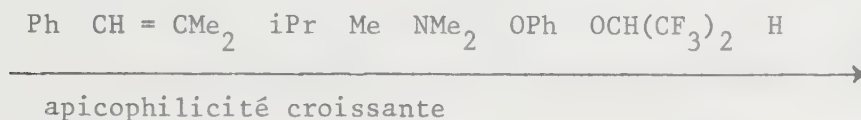
4°/ Une stabilisation globale de la bipyramide trigonale a lieu quand les trois positions équatoriales, ou les deux positions axiales sont occupées par le même substituant (118). Par exemple,



sera plus stable que

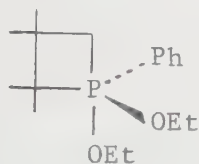


Oram et Trippett (121) ont établi expérimentalement une échelle d'apicophilicé, pour des substituants R, dans des spirophosphoranes résultant de l'addition d'hexafluoroacétone sur des phosphétanes 1-substitués :



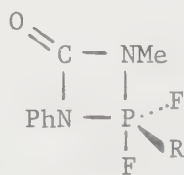
### Contraintes stériques.

La présence d'un ou plusieurs cycles introduit des restrictions stéréochimiques dans les phosphoranes cycliques ou spirocycliques. Les cycles à quatre ou cinq chaînons occupent préférentiellement les liaisons axiales-apicales de la bipyramide trigonale et ont ainsi un minimum de contrainte angulaire [exemples I à IV]; il faut excepter quelquefois les cycles dont les atomes liés au phosphore ont une électronégativité faible [exemple  $(\text{CH}_2)_4\text{PF}_3$  V]. Les cycles à six chaînons, ayant moins de contrainte angulaire, peuvent indifféremment se brancher en position équatoriale-équatoriale ou axiale-équatoriale; c'est le cas des oxyphosphoranes-cages [exemples VI et VII].



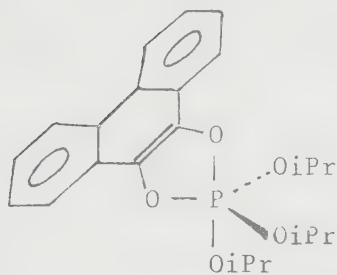
I

Denney et coll. (122)



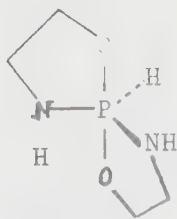
II

Dunmur et coll. (123)



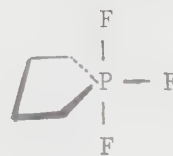
III

Ramirez (124)



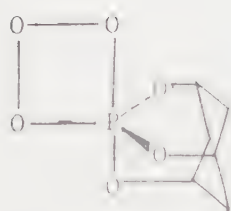
IV

Wheatley (125)



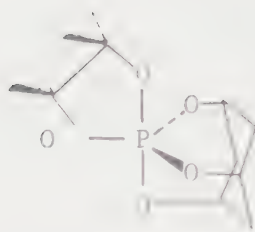
V

Muettterties et coll. (126)



VI

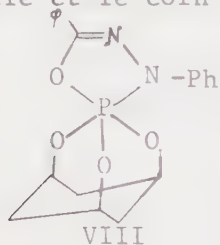
Brennan (127)



VII

Ramirez et coll.(128)

Il semble néanmoins que tous les phosphoranes n'ont pas une structure de bipyramide trigonale, en particulier les phosphoranes spirocycliques. Hamilton et coll.(129) ont montré, par diffraction de rayons X, que le tétraoxyazaphosphorane VIII a une structure intermédiaire entre la bipyramide trigonale et le coin tors.

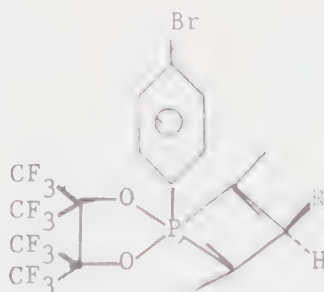


IX

|                 |       |                     |
|-----------------|-------|---------------------|
| IX <sub>a</sub> | X = S | R =                 |
| IX <sub>b</sub> | X = O | R = F               |
| IX <sub>c</sub> | X = O | R = CH <sub>3</sub> |

Eisenhut et coll.(130) ont montré que la structure du tétrathiaphosphorane IX<sub>a</sub> (X = S, R = F) était intermédiaire entre une bipyramide trigonale et une pyramide à base carrée.

Récemment des structures de pyramides à base carrée ont été observées par diffractométrie de rayons X par Howard et coll.(131) dans le cas du spirophosphorane X, et par Wunderlich et coll.(132) dans le cas des tétraoxaspirophosphoranes IX<sub>b</sub> et IX<sub>c</sub>.



X

Les mécanismes les plus couramment utilisés pour expliquer les phénomènes d'isomérisation intramoléculaire des spirophosphoranes: processus de Berry (133) et "rotation en tourniquet" (Turnstile Rotation T.R) proposé par Ramirez et coll.(128) et Ugi et coll.(134) portaient de l'hypothèse

que les seules structures de moindre énergie observables expérimentalement (RMN, IR, etc...) étaient des bipyramides trigonales. Or Holmes (135) se basant sur les déterminations récentes de structure de spiroposphoranes (130) (131) (132) interprète certains résultats expérimentaux de RMN, en admettant que la pyramide à base carrée est la seule structure de moindre énergie observable.

Nous reviendrons sur ces problèmes d'isomérisation intramoléculaire, à propos de la stéréochimie dynamique de quelques spiroposphoranes dérivant des amidoximes (& 4.2.3).

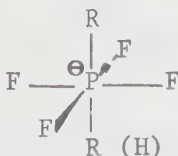
### 3.1.2 Composés organophosphorés hexacoordinés.

Le degré de valence le plus élevé du phosphore est atteint dans les anions  $\text{PF}_6^-$  et  $\text{PCl}_6^-$ , qui ont une structure octaédrique, correspondant à l'hybridation  $\text{sp}^3\text{d}^2$  [Clark et coll. (136)]. Il est généralement admis que les orbitales 3d sont utilisées pour former les liaisons avec le phosphore, dans les composés organophosphorés pentacoordinés, on peut donc raisonnablement penser qu'elles pourraient servir à former une 6<sup>ème</sup> liaison, si cela est stériquement possible. Les phosphoranes ayant un caractère d'acide de Lewis relativement marqué, peuvent réagir avec des composés donneurs d'électrons, pour donner des complexes du phosphore hexacoordiné. Par exemple  $\text{PF}_5$  est un acide de Lewis plus fort que  $\text{BF}_3$  [Holmes et coll. (137)].

Un grand nombre d'adduits du type  $\text{X}_5\text{P}^{\oplus}\text{-B}^{\ominus}$ , ont été ainsi isolés, à partir de  $\text{PCl}_5$  ou  $\text{PF}_5$  et différentes bases organiques :

$\text{B} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  etc... [Hellwinkel (105)]

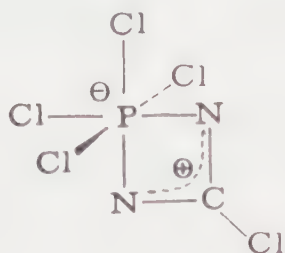
Les spectres de RMN de  $^{19}\text{F}$  montrent que les anions du type  $\text{RPF}_5^{\ominus}$  ont une structure octaédrique : on observe un doublet de doublets pour les atomes de fluor équatoriaux, et un doublet de quintuplets pour les fluors apicaux [Muetterties et Mahler (138) ; Schmutzler (139)]. En général les constantes de couplage  $J_{\text{F-P}}$  équatorial ( $J \sim 800\text{Hz}$ ) sont plus grandes que les constantes de couplage  $J_{\text{F-P}}$  apical ( $J \sim 730\text{ Hz}$ ) :



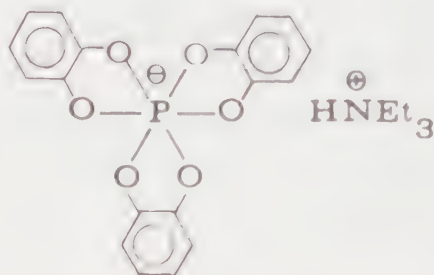
on a attribué à des anions du type  $\text{R}_2\text{PF}_4^{\ominus}$  ou  $\text{RHPF}_4^{\ominus}$  la configuration trans, avec quatre atomes de fluor équatoriaux identiques ( $J_{\text{F-P}}$  858 à 898 Hz)

[Bishop et coll.(140) ; Cavell et Nixon (141) ; Jander et coll.(142)] .

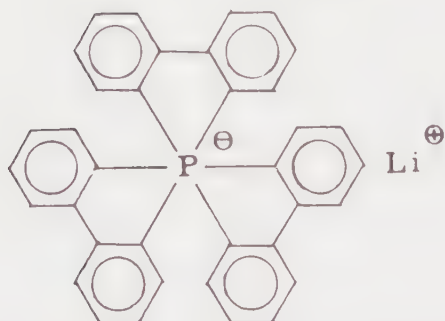
Un certain nombre de composés organophosphorés hexacoordinés cycliques ont été isolés :



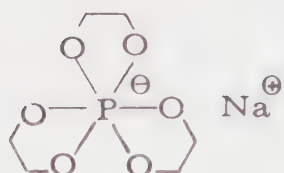
Ziegler et Weiss  
(structure RX (143))



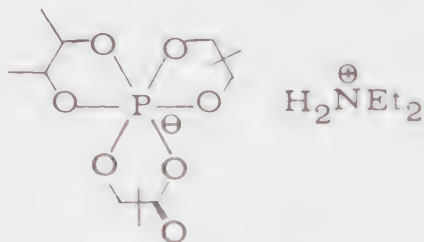
Allcock (144)  
Structure RX Allcock et Bissell (145)



(Hellwinkel et Wilfinger) (146)



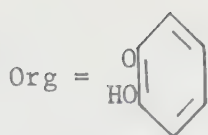
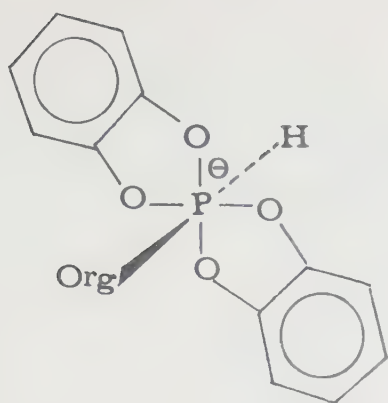
Chang et coll. (147)



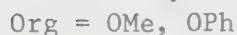
Koenig et coll. (148)

Au cours de notre travail nous avons isolé un composé organophosphoré hexacoordiné d'une famille nouvelle, dont l'anion comporte deux ligands bidentés de pyrocatéchine, et une liaison P-H.

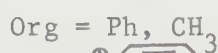
Des anions de cette famille ont été isolés ensuite par d'autres chercheurs :



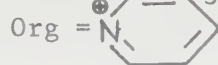
Lopez et coll. (149)



Burgada et coll. (150)



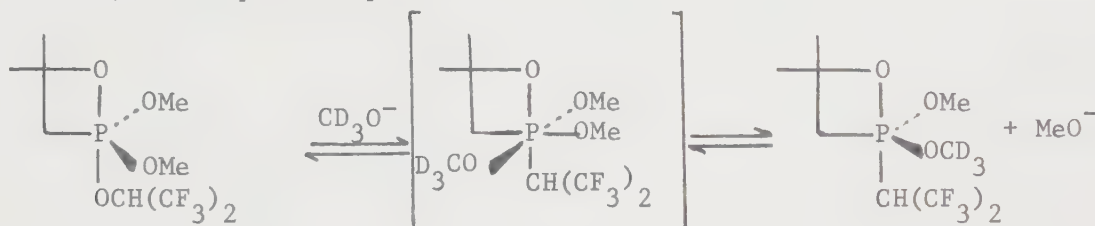
Wieber et Foroughi (151)



Munoz et coll. (152)

Les composés organophosphorés hexacoordinés spirocycliques que nous venons de mentionner représentent la presque totalité des dérivés connus. Leur stéréochimie statique et dynamique est encore peu étudiée.

L'existence de composés organophosphorés hexacoordinés stables suggère qu'en milieu basique, des dérivés analogues pourraient être des intermédiaires dans les réactions de déplacement à partir de composés du phosphore pentacoordiné, comme par exemple :



Ramirez et coll. (153)

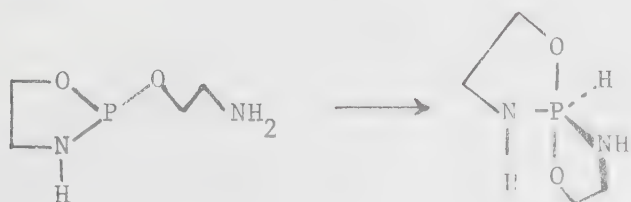
et même dans des réactions de déplacement dans le cas de composés du phosphore tétracoordiné [Gillespie et coll. (154)].

De tels intermédiaires peuvent être envisagés, pour expliquer le mécanisme de certaines réactions de spiroposphoranes dérivant des amidoximes (cf. & 3.3).

### 3.2 SYNTHÈSE DES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON PH. EQUILIBRE TAUTOMERE $P^{III} \rightleftharpoons P^V$

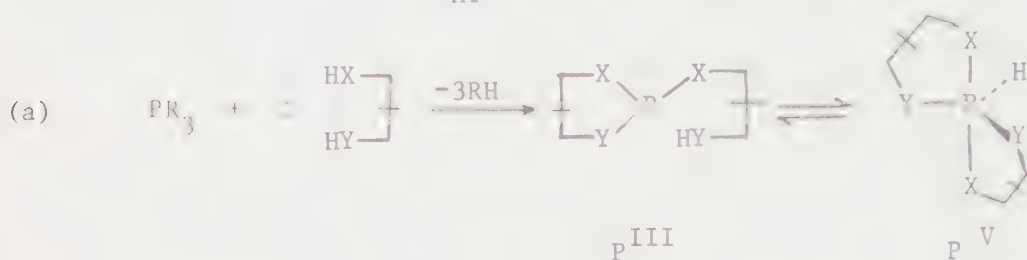
#### 3.2.1 Synthèse

En 1965, on a montré que le produit de réaction de l'éthanolamine sur le trichlorure de phosphore [Reetz et Powers (155)] ou le triméthylphosphite [Gretchkin et coll. (156)] est un composé spirocyclique du phosphore pentacoordiné avec une liaison PH :



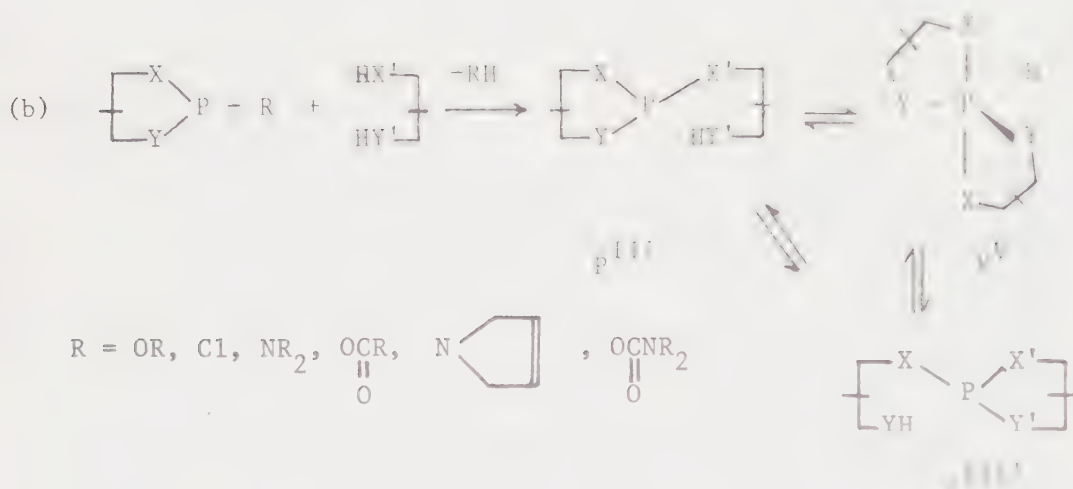
réf. (155) (156)

Depuis, un grand nombre de composés de cette famille ont été isolés [Luckenbach (157)], essentiellement selon deux réactions, à partir de composés 1,2 difonctionnels du type  $\begin{bmatrix} \text{HX} \\ \text{HY} \end{bmatrix}$  (X ou Y = O, NH ou NCH<sub>3</sub>).



R = Cl, NR<sub>2</sub>, OR

apicophilicité X  $\geq$  apicophilicité Y



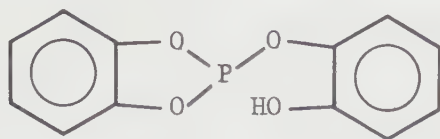
- α diols [Burgada et coll. (158) ; Germa et coll. (159)]
- α aminoalcools N-substitués [Sanchez et coll. (160)]
- α hydroxyacides [Koenig et coll. (161)]
- α aminoacides [Munoz et coll. (162)]
- acides hydroxamiques [Munoz et coll. (163)]
- hydrazides [Schmidpeter et Lubert (164) ; Wolf et coll. (165)]
- amidoximes [Lopez et Barrans (166)]
- amidrazones [Charbonnel et Barrans (167)]
- orthophénylènediamine [Charbonnel et Barrans (168)]
- α hydroxamides [Laurenço et Burgada (169)]

La méthode (a) permet d'accéder à des spiroposphoranes "symétriques", c'est à dire ayant deux cycles identiques. Par la méthode (b), on peut obtenir des spiroposphoranes "symétriques" (si X' = X et Y' = Y) ou "dissymétriques" (si X' ≠ X et Y' ≠ Y), c'est à dire avec deux cycles différents.

Les hydrazides, amidrazones et acides hydroxamiques réagissent sous leur forme tautomère, pour conduire aux spiroposphoranes :



Un certain nombre de ces produits avaient déjà été préparés, mais décrits sous forme trivalente. C'est le cas du spiroposphorane résultant de l'action de  $\text{PCl}_3$  sur la pyrocatechine qu'Anschutz et Broker (170) ont décrit en 1928, sous la forme trivalente :

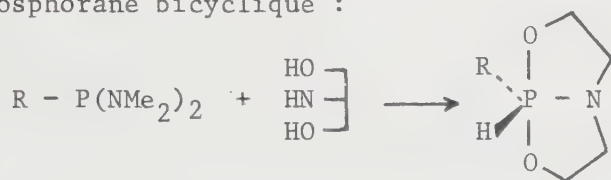


Munoz et coll (171), Burgada et Bernard (172) ont montré que ce dérivé existe sous forme pentacoordinée. De même en 1963, Burgada (173) et Nesterov et coll. (174) ont décrit les composés résultants de l'action du glycol ou de l'éthanolamine sur la tris(diméthylamino)phosphine ou le triméthylphosphite [méthode (a)] sous leur forme trivalente ; il a été montré par la suite que ces dérivés existaient sous forme pentacoordinée [(155) (156) (158)] .

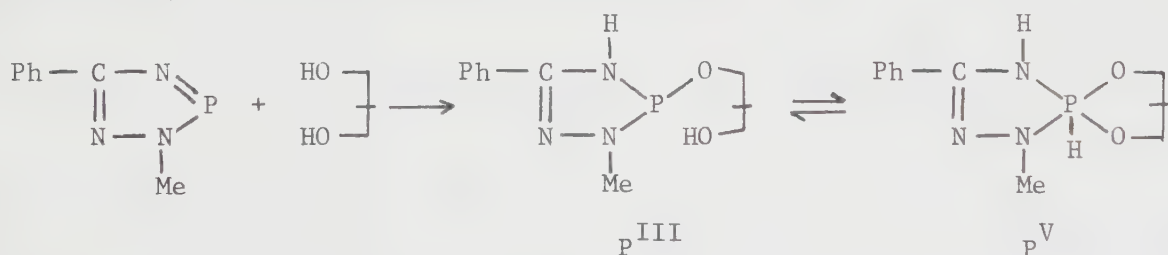
#### Remarques -

Il faut signaler deux réactions particulières, différentes des méthodes (a) et (b), conduisant à des phosphoranes à liaison P-H.

- Houalla et coll. (175) ont obtenu, à partir de la diéthanolamine un phosphorane bicyclique :

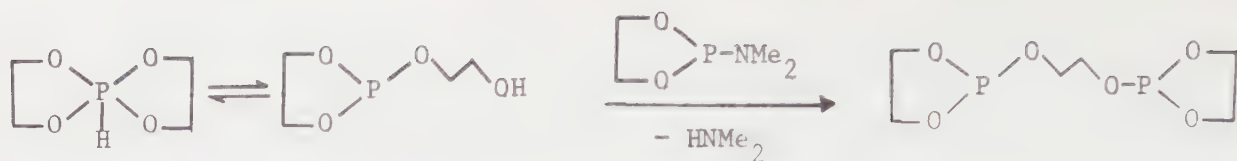


- Charbonnel et Barrans (176) ont obtenu des spiroposphoranes par addition d'un  $\alpha$  diol sur un triazaphosphole-1,2,4,3 :



#### 3.2.2. Equilibre tautomère $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ .

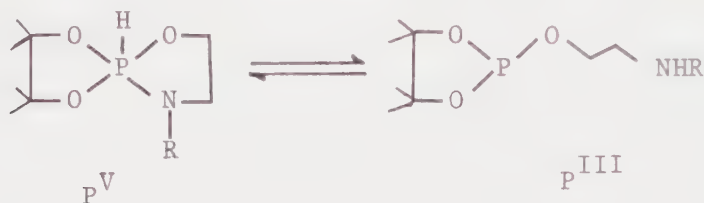
Tous les phosphoranes n'existent pas exclusivement sous la forme pentacoordinée ; ils peuvent être en équilibre avec la forme ouverte tricoordinée, comme l'ont montré, par voie chimique, Burgada et coll. (158) dans le cas du spiroposphorane du glycol :



Les pourcentages de la forme trivalente sont très variables. Ainsi selon Sanchez (160) (177), le phosphorane N-méthylé :

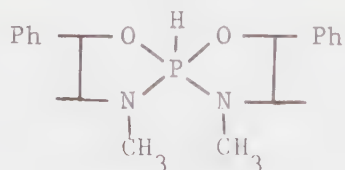


a seulement 10% de forme pentacoordinée à la température ordinaire. La présence de substituants  $\text{R} = \text{CH}_3$  ou  $\text{Ph}$  augmente les proportions de la forme tricoordinée dans des spirophosphoranes du type :



|                          |     |      |                         |
|--------------------------|-----|------|-------------------------|
| $\text{R} = \text{H}$    | 90% | 10%  | [d'après Sanchez (177)] |
| $\text{R} = \text{CH}_3$ | 25% | 75%  |                         |
| $\text{R} = \text{Ph}$   | 0%  | 100% |                         |

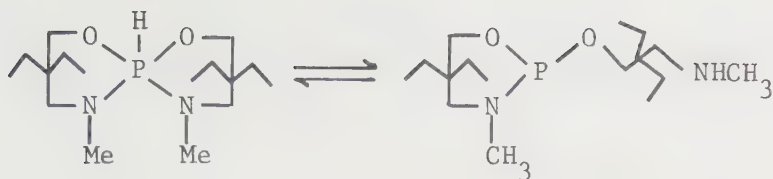
On connaît cependant des dérivés N-méthylés, qui existent exclusivement sous la forme pentacoordinée ; c'est le cas des dérivés des éphédrines :



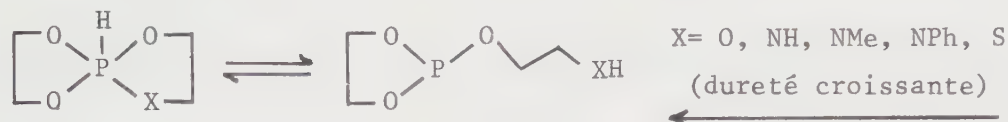
Ferekh et coll. (178)

Brazier (179)

Laurenço et Burgada (180) ont montré que la présence de cycles insaturés ou de groupements phényles favorise la forme pentacoordinée dans des spirophosphoranes du type :

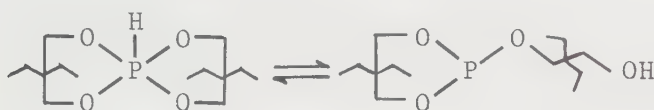


Selon Bernard (181), la forme pentacoordinée est favorisée quand la dureté du phosphore et celle de l'atome X sont équivalentes, dans des composés du type :



L'auteur a montré, pour ces dérivés, que la dureté des groupements X et les proportions de la forme pentacoordinée varient dans le même sens.

On a montré également dans des tétraoxaspirophosphoranes du type :



que l'augmentation de la température [Bernard et coll.(182)] ou de la basicité du solvant [Munoz et coll.(183)] favorise l'apparition de la forme tricoordinée.

### 3.3 SYNTHÈSE DE SPIROPHOSPHORANES DERIVANT DES AMIDOXIMES.

Nous appellerons spirophosphoranes symétriques les composés renfermant deux cycles oxadiazaphospholane, et spirophosphoranes dissymétriques, les composés ayant un cycle oxadiazaphospholène et un cycle dioxaphospholane ou oxazaphospholane.

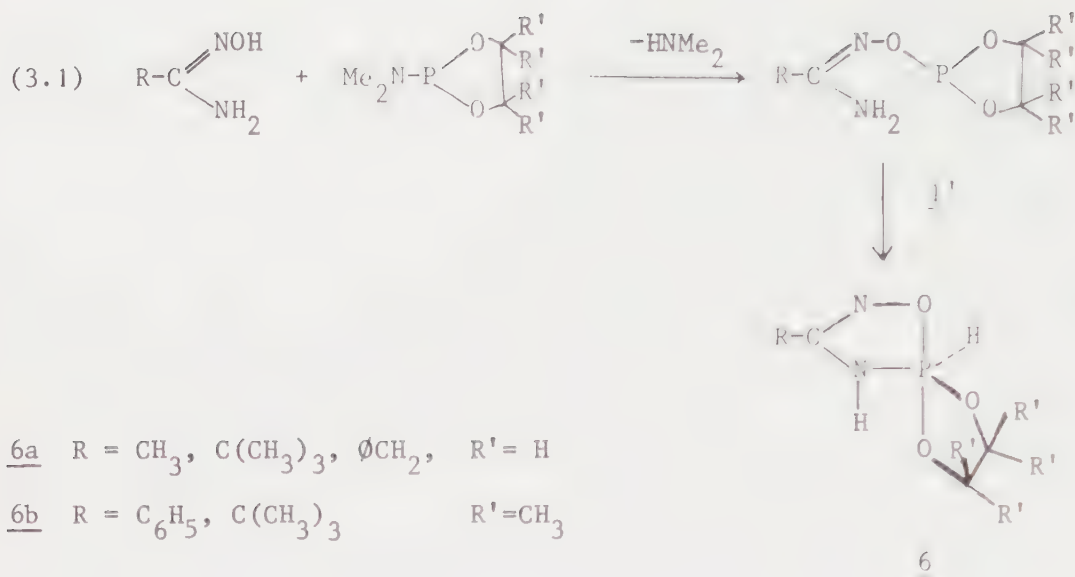
Nous appellerons 6a, 6b et 6c les spirophosphoranes dissymétriques dérivant respectivement du glycol du pinacol et de la pyrocatechine.

#### 3.3.1 Spirophosphoranes dissymétriques

Nous avons utilisé quatre réactions pour préparer ces dérivés, dont la stabilité dépend des substituants du cycle dioxaphospholane et de la nature de l'amidoxime. Les réactions (3.1), (3.2) et (3.3) sont des réactions classiques d'obtention de spirophosphoranes [cf. & 3.2 méthode (b)].

##### Réaction (3.1)

On fait réagir à froid, dans le chlorure de méthylène, le diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 sur l'amidoxime selon la réaction :



Les composés 6a sont des R-8 trioxa-1,4,6 diaza-7,9 phosphorane-5 spiro [4.4] nonène-7.

Les composés 6b sont des R-8 tétraméthyl-2,2,3,3 trioxa-1,4,6 diaza-7,9 Phosphorane-5 spiro-[4.4] nonène-7.

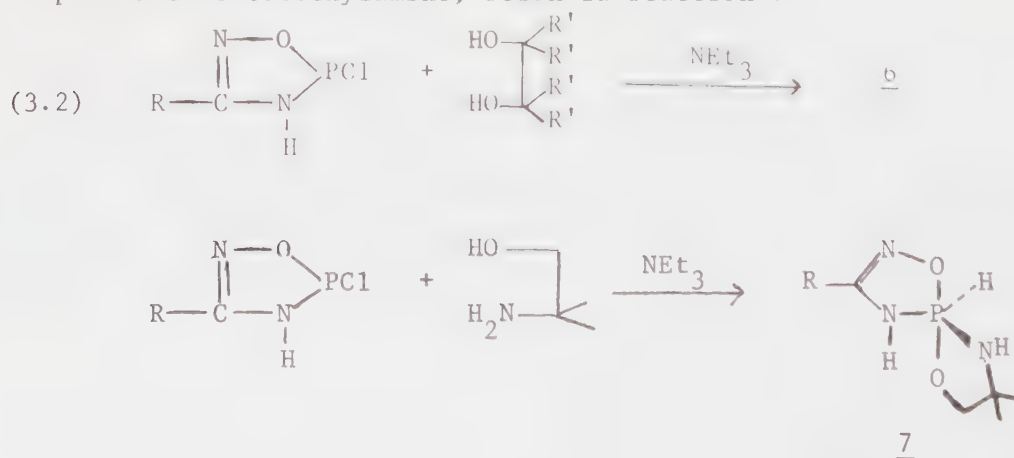
Cette réaction n'est pas générale ; dans le cas des composés 6a, pour R = Ph, on isole le spiroposphorane symétrique.

- Dans le cas des composés 6b, pour R = PhCH<sub>2</sub>, on obtient exclusivement un phosphonate, dont l'étude du mécanisme de formation est en cours.

- Cette méthode ne permet pas d'obtenir les composés 6c [cf. & (3.3.2) réaction (3.5')]

### réaction 3.2

On fait réagir à froid, dans le chlorure de méthylène, le chloro-2 R-4 oxadiazol-1,3,5 phospholane-2,4 (cf. & 1.4.1.1) sur un diol ou un amino alcool, en présence de triéthylamine, selon la réaction :



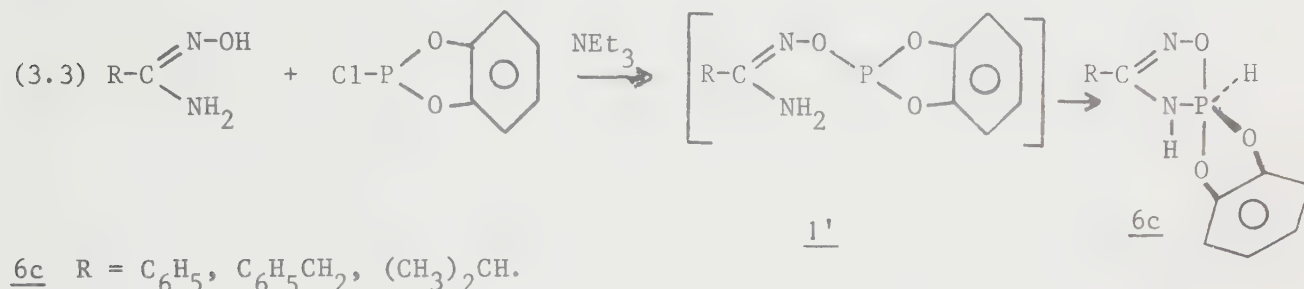
6a R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R' = H [Fabas (184)]

6b R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> R' = H

7 seul composé isolé  $R = Ph$  : le phényl-8 diméthyl-3,3 dioxo-1,6 triaza-4,7,9 phospho<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonène-7.

### réaction 3.3 (184)

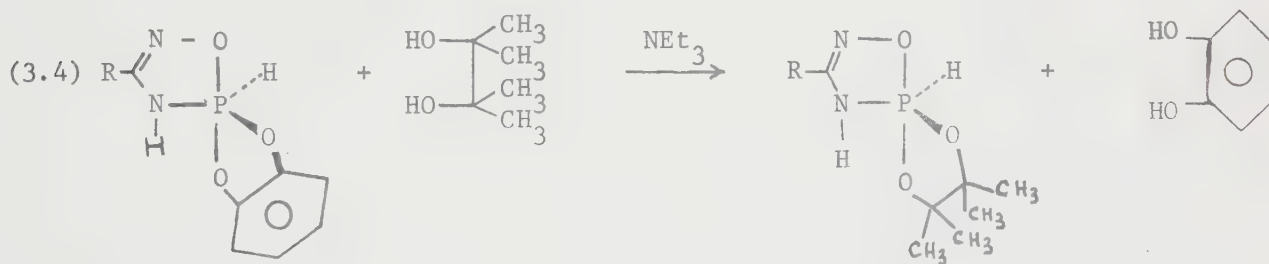
On fait réagir dans le benzène, en présence de triéthylamine, le chloro-2 benzo-(4,5) dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes simples suivant la réaction :



Les composés 6c sont des  $R$ -8 benzo-(2,3) trioxa-1,4,6 diaza-7,9 phospho<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonène-7.

### réaction 3.4 (184)

En faisant réagir, en présence de triéthylamine, le pinacol sur les composés 6c, en solution dans un mélange benzène-éther, on obtient les dérivés 6b selon la réaction :



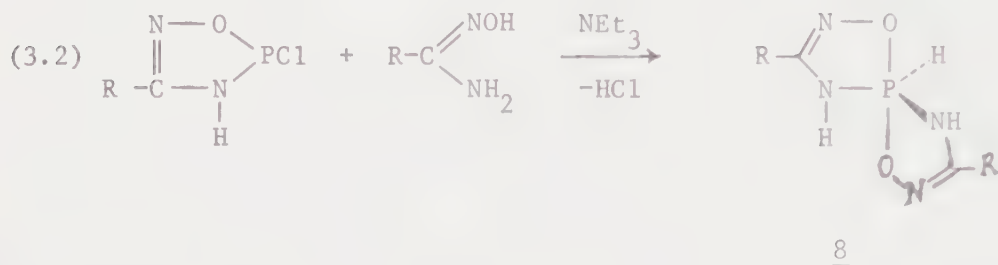
#### 3.3.2 Spirophosphoranes symétriques

Nous avons utilisé trois réactions pour préparer les spirophosphoranes symétriques : composés 8.

Ces dérivés sont des di  $R$ -3,8 dioxo-1,6 tétra-aza-2,4,7,9 phospho<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonadiène-2,7.

réaction 3.2

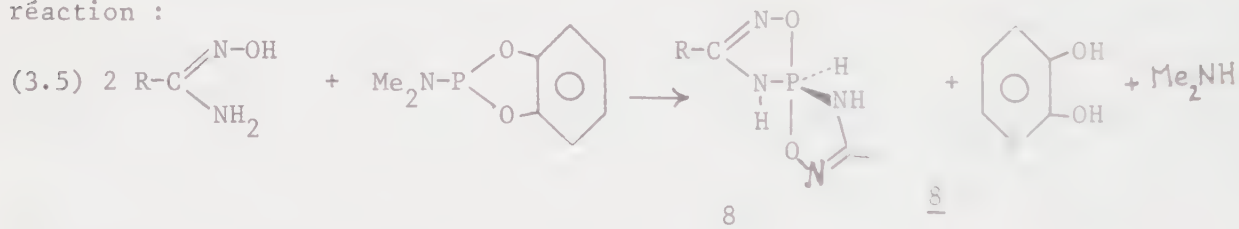
On fait réagir à froid, dans le chlorure de méthylène, le chloro-2 oxa-diaza-1,3,5 phospholène-2,4 sur une amidoxime, en présence de triéthylamine selon la réaction :



8 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CMe<sub>3</sub>

réaction 3.5

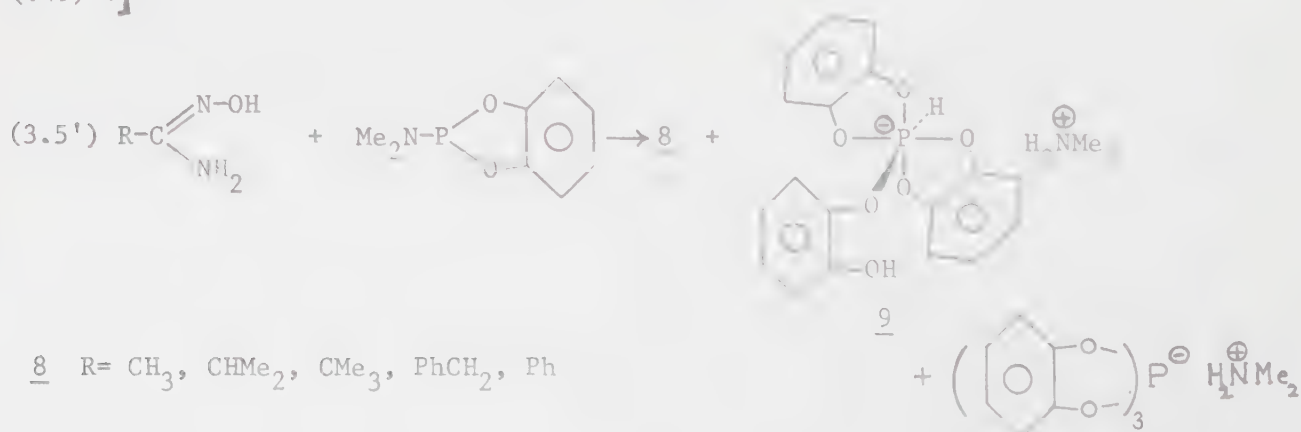
On fait réagir, dans l'acétonitrile, l'amidoxime sur le diméthylamino-2 benzo(4,5) dioxaphospholane-1,3,2, dans le rapport molaire 2:1, selon la réaction :



8 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, PhCH<sub>2</sub>, CHMe<sub>2</sub>

réaction 3.5'

On fait réagir, dans l'acétonitrile, les mêmes réactifs que précédemment, dans le rapport molaire 1:1. Au cours de cette réaction, il se fait en outre des composés du phosphore hexacoordiné 9 et 10, dérivés de la pyrocatechine, que nous avons identifiés et isolés (cf. § 3.3.3.2) [Lopez et coll. (149) .]



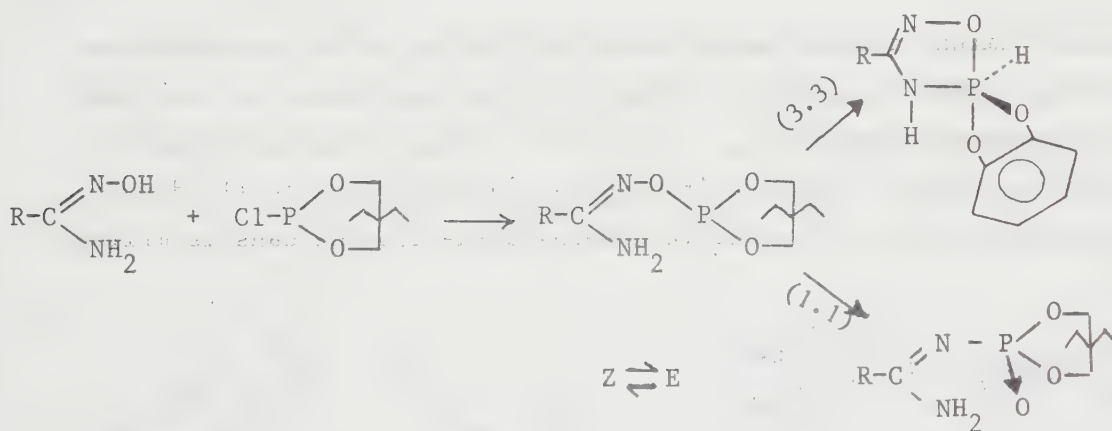
### 3.3.3 Observations sur les réactions de synthèse des spirophosphoranes

Toutes les réactions précédentes ne sont pas générales comme nous l'avons indiqué à propos de certaines d'entre elles. En particulier le substituant benzo-(4,5) modifie la réactivité des chloro-2 et diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2.

Le mécanisme des réactions (3.5) et (3.4) mérite notre attention car il peut faire intervenir des intermédiaires du phosphore hexacoordiné à liaison PH.

#### 3.3.3.1 Dérivés obtenus à partir de Cl-P

L'action du chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2 sur une amidoxime donne d'abord un composé du phosphore tricoordiné, qui conduit ensuite à un dérivé du phosphore pentacoordiné seulement dans le cas du benzo-(4,5) dioxaphospholane-1,3,2 ; dans tous les autres cas on obtient des composés du phosphore tétracoordiné 1 (cf. 1.4.1.1)



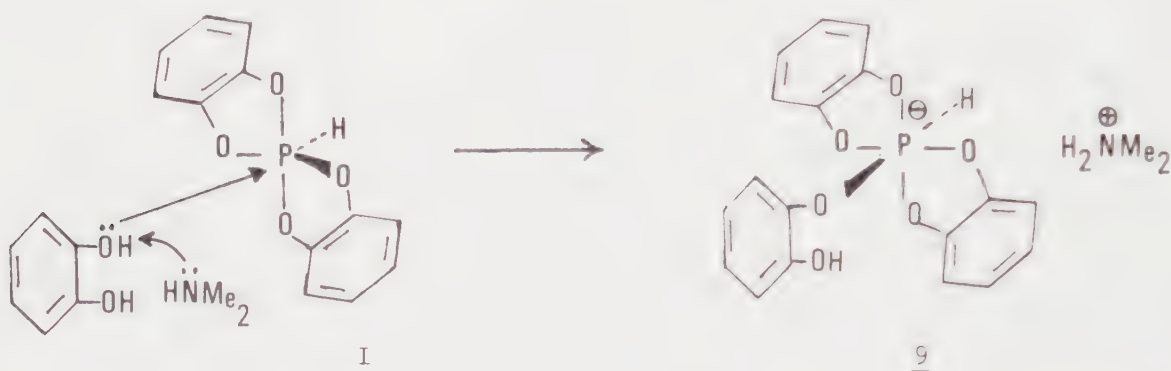
La réaction (1.1) se fait en milieu neutre ou basique. Cette différence de réactivité des chloro-2 dioxaphospholanes-1,3,2 est assez surprenante et inexpliquée, car avec les dérivés diméthylamino-2 correspondants on obtient des spirophosphoranes (réactions 3.1 et 3.5).

#### 3.3.3.2 Mécanisme des réactions (3.5)' et (3.4)

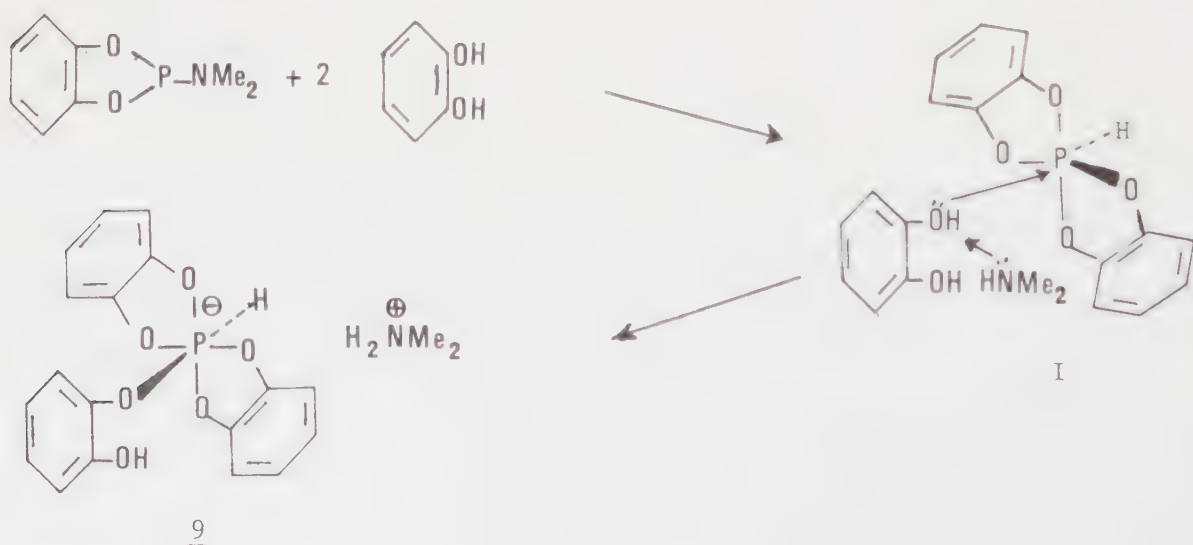
Dans la réaction (3.5)' (rapport molaire 1:1) le spirophosphorane symétrique 8 précipite instantanément. Le spectre de RMN de  $^{31}\text{P}$  du filtrat montre trois signaux : deux de faible intensité à -13 et +84 et un doublet intense correspondant à un groupement PH à + 99ppm ( $J_{\text{PH}} \sim 800 \text{ Hz}$ ). Nous n'avons pas pu isoler les produits du filtrat, néanmoins nous avons montré que les signaux situés à champ fort correspondaient aux produits de la réaction, dans l'acétonitrile

de la pyrocatechine sur le diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2. En effet les spectres de RMN de  $^{31}\text{P}$  et de  $^1\text{H}$  présentent des signaux identiques et d'intensité comparable.

En faisant la réaction précédente dans l'éther on isole le composé hexacoordiné 9 ( $\delta^{31}\text{P} + 99\text{ppm}$ ,  $J_{\text{PH}} \sim 800\text{ Hz}$ ). Ce dérivé est obtenu également par action de la pyrocatechine sur le spirophosphorane symétrique, en présence de diméthylamine [Lopez et Barrans (185)] <sup>\*</sup>:



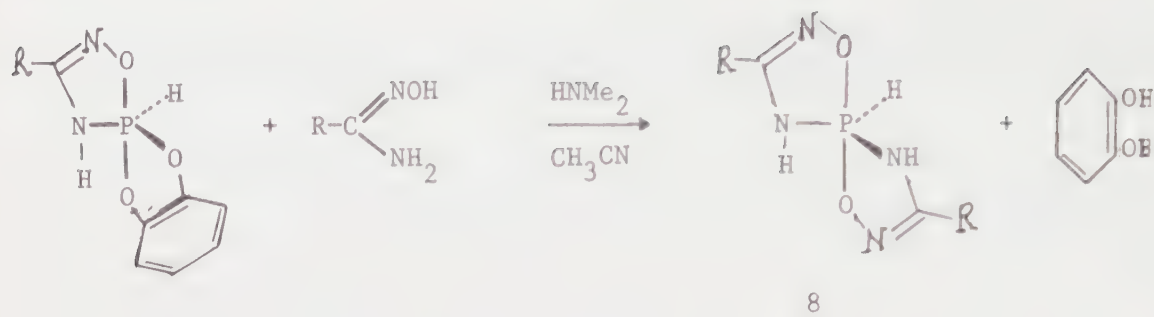
La présence de l'amine favorise une attaque nucléophile de la pyrocatechine sur le spirophosphorane I. Lors de l'action de la pyrocatechine sur le diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2, il doit donc se faire dans un premier stade le spirophosphorane I, qui subit ensuite l'attaque nucléophile d'une mole de pyrocatechine, favorisée par la diméthylamine libérée dans le milieu :



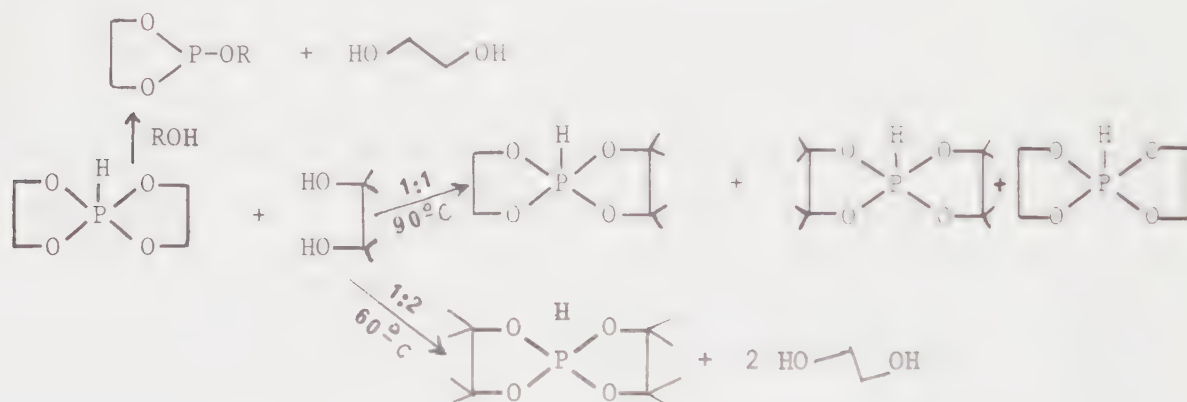
<sup>\*</sup> Burgada et coll. (150) ont isolé l'anion analogue à 9 en utilisant la triéthylamine comme base ; ils ont formé également des complexes de cette famille avec le phénol et le méthanol.



par la réaction (3.3) :

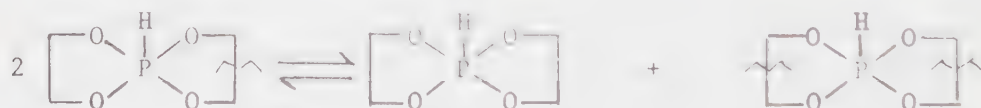


De telles réactions de déplacement ont déjà été observées dans des spiroposphoranes. Germa et coll.(187) ont montré que les "ligands" éthylène-neglycol du tétraoxaspiroposphorane symétrique peuvent être remplacés par de l'alcool ou du pinacol pour donner respectivement un phosphite cyclique, ou un spiroposphorane avec un ou deux "ligands" pinacol :



Ces réactions se font en milieu neutre ; selon les auteurs, elles illustrent l'équilibre tautomère  $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ , et passent par l'intermédiaire de la forme ouverte phosphite.

Certains spiroposphoranes dissymétriques donnent par chauffage les deux spiroposphoranes symétriques correspondants :



Munoz et coll.(171), Bernard et coll.(182) pensent que ce réarrangement peut s'effectuer, dans certains cas, par l'intermédiaire de diphosphites.

La réaction (3.5)' s'effectuant à froid, nous ne pensons pas que le spiroposphorane symétrique 8 provienne de la décomposition d'un diphosphite intermédiaire.

Les principales étapes que l'on peut envisager au cours de la réaction (3.5)', peuvent se résumer ainsi (Fig. 3.1) :

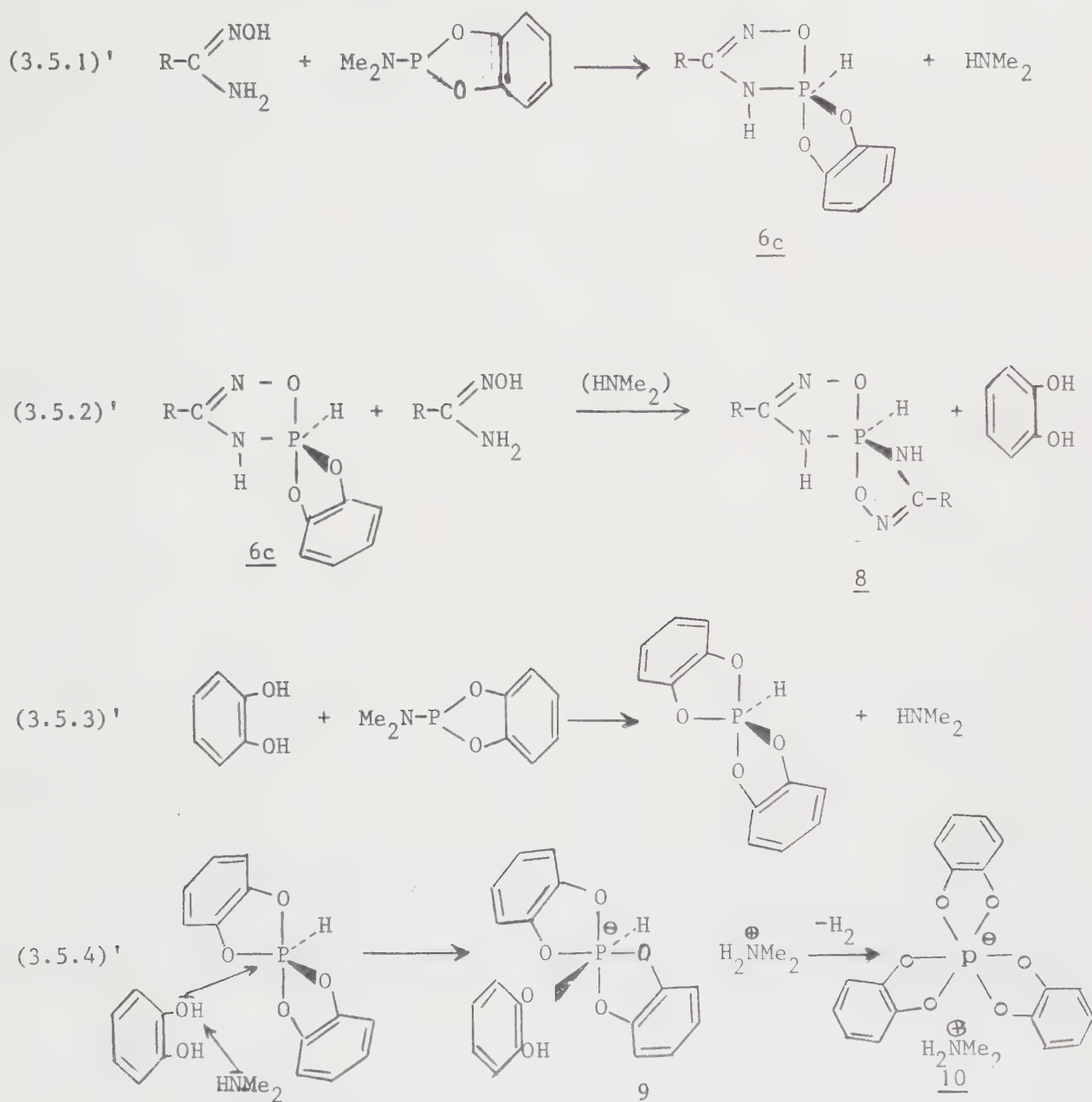


Fig. 3.1 : Mécanismes proposés de la réaction (3.5)'

Il reste encore un point à éclaircir : la réaction de déplacement (3.5.2)' qui a lieu en présence de diméthylamine, se fait-elle par l'intermédiaire d'un composé du phosphore tricoordiné ou hexacoordiné ? (cf. 3.2)

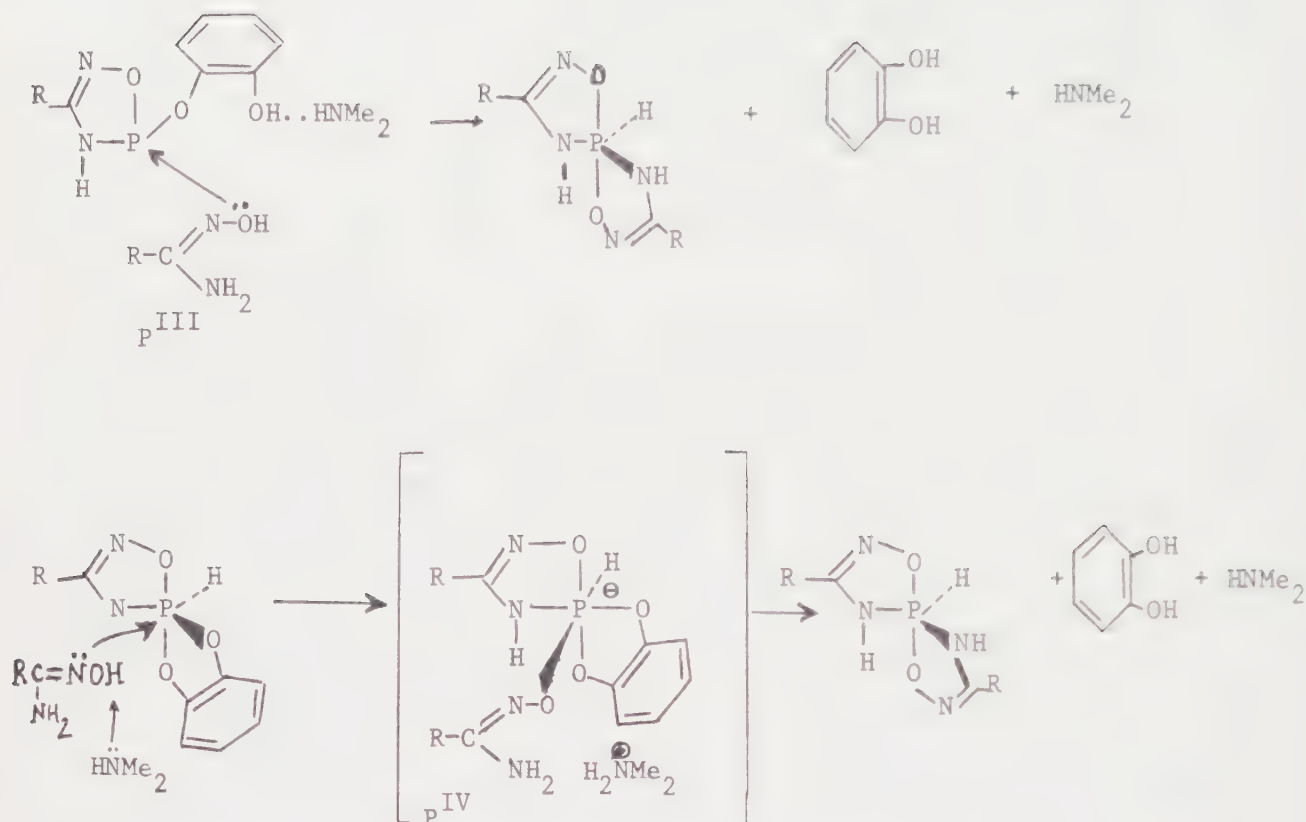
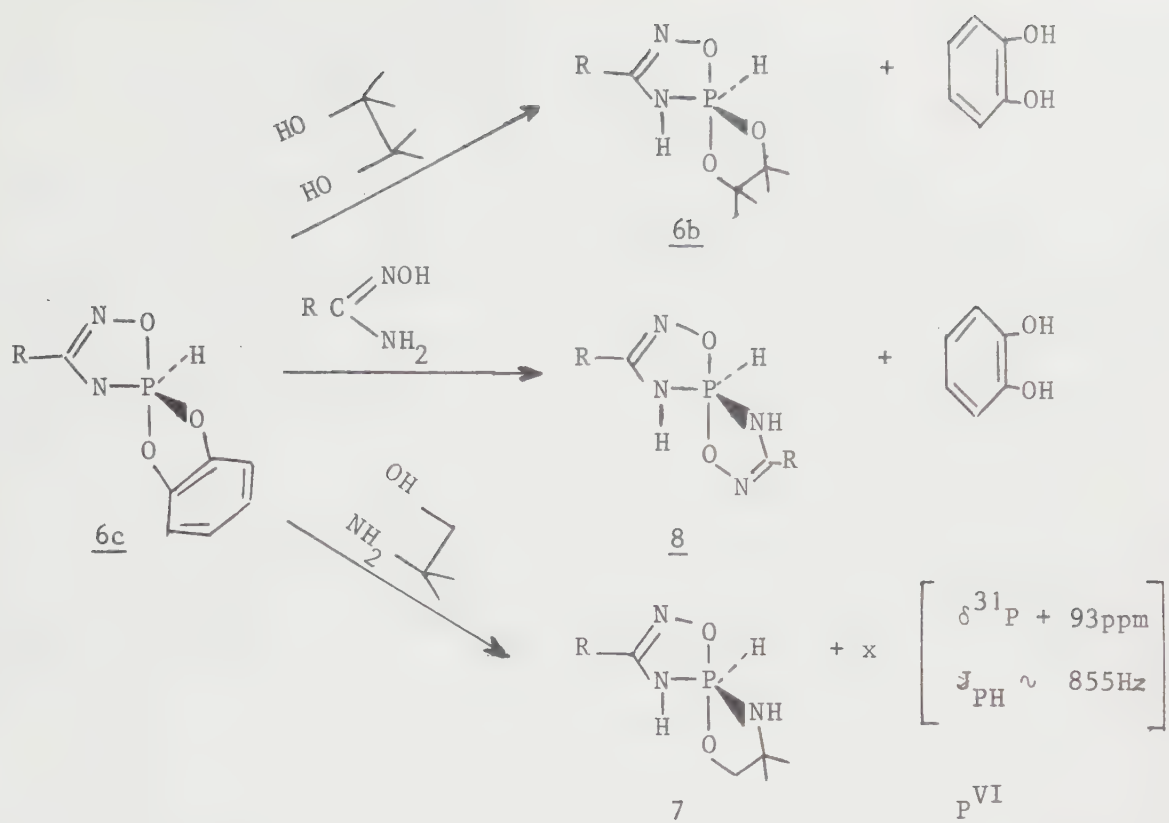


Fig. 3.2 : Mécanismes possibles de la réaction (3.5.2)'

Compte tenu des résultats acquis à l'heure actuelle au laboratoire [Fabas (184)] , il est difficile de faire un choix entre ces deux intermédiaires. La polarité du solvant nous semble néanmoins un facteur très important dans les réactions de déplacement des spiroposphoranes 6c ; la basicité du milieu peut aussi intervenir, comme le montrent ces quelques exemples :

Réactions dans un solvant polaire ( $CH_2Cl_2$  ou  $CH_3CN$ ). La pinacol, une amine tertiaire ou un aminoalcool déplacent la pyrocatechine en donnant les spiroposphoranes correspondants :



La réaction du pinacol en milieu neutre se fait très vraisemblablement par l'intermédiaire d'un  $P^{III}$ . On pourrait penser dans le cas de l'amino-alcool, que le composé hexacoordiné observé  $x$  (avec une liaison  $PH$ ) est l'intermédiaire conduisant au composé pentacoordiné **7** ; nous verrons un peu plus loin qu'il n'en est rien.

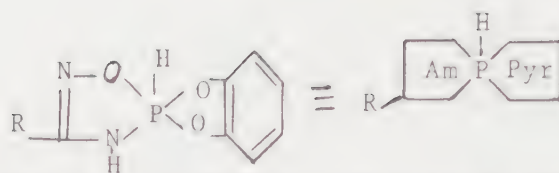
Réactions dans un solvant peu polaire (benzène-éther), nous avons additionné sur les spiroposphoranes **6c**, un certain nombre de composés nucléophiles avec ou sans amine. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 3.1

Nous devons faire à propos des composés obtenus quelques remarques :

#### Formation d'adducts

- A l'exception du dérivé **6b.2**, tous les dérivés obtenus correspondent à des adducts, qui sont insolubles dans les solvants peu polaires ; cette insolubilité s'explique par leur forme salifiée ; ils sont décomposés dans les solvants polaires en donnant le spiroposphorane symétrique **8**. De ce fait il nous a été impossible de déterminer leur structure par spectrographie de RMN ou IR.

- Nous avons dû nous contenter des résultats d'analyse comme critère d'identification. Ces résultats sont quelquefois médiocres car nous sommes dans l'impossibilité de purifier ces produits sans modifier leur structure, ils



| N°          | R                 | REACTIF | BASE              | COMPOSES OBTENUS<br>(D'APRES L'ANALYSE) | C                       | H            | N              | P             | F° C |
|-------------|-------------------|---------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------|--------------|----------------|---------------|------|
| <u>9.1</u>  | PhCH <sub>2</sub> |         | NEt <sub>3</sub>  | <br>$C_{26}H_{34}N_3O_5P$               | Cal. 62,58<br>Tr. 60,70 | 6,87<br>6,70 | 8,42<br>7,57   | 6,22<br>7,31  | 65   |
| <u>9.2</u>  | PhCH <sub>2</sub> | MeOH    | NEt <sub>3</sub>  | <br>$C_{21}H_{32}N_3O_4P$               | 59,91<br>57,64          | 7,66<br>6,83 | 9,98<br>9,20   | 7,37<br>8,33  | 60   |
| <u>9.3</u>  | PhCH <sub>2</sub> |         |                   | <br>$C_{18}H_{24}N_3O_4P$               | 57,34<br>58,36          | 6,42<br>6,22 | 11,15<br>11,17 | 8,23<br>8,39  | 125  |
| <u>9.4</u>  | PhCH <sub>2</sub> |         | HNEt <sub>2</sub> | $C_{18}H_{24}N_3O_4P$                   | 57,34<br>57,97          | 6,42<br>6,04 | 11,15<br>12,70 | 8,23<br>8,06  | 120  |
| <u>6b.2</u> | PhCH <sub>2</sub> |         | NEt <sub>3</sub>  | <br>$C_{14}H_{21}N_2O_3P$               | 56,80<br>55,13          | 7,17<br>7,27 | 9,46<br>9,25   | 10,48<br>9,33 | 145  |

Tableau 3.1 : Structure des composés résultant de l'addition de composés nucléophiles sur les spiroposphoranes 6c.

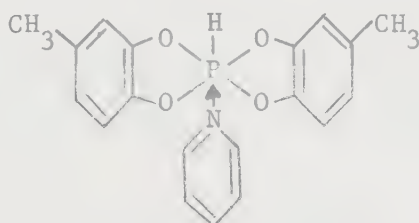
sont de plus très hygroscopiques.

- Le fait d'avoir isolé et identifié par RMN et analyse le composé 9 nous incite à proposer une structure hexacoordinée pour ces adducts.

- Quand la réaction est faite en présence d'amine, celle-ci cristallise avec le composé, comme le confirment les résultats d'analyse et les spectres de RMN de leur solution dans un solvant polaire, où l'on retrouve les signaux des produits de décomposition : en particulier du spirophosphorane 8 et de l'amine.

- Nous ne proposons pas de formule pour le dérivé 9.4, car nous ne sommes pas certains de sa structure (travail en cours) ; il cristallise avec l'amine comme 9.1 et 9.2.

- Il est possible que le mécanisme de décomposition de ces adducts soit comparable à celui du complexe d'addition 1:1, obtenu récemment par Munoz et coll. [(152) (183)]



En effet ce dérivé se décompose en quelques heures pour donner un complexe hexacoordiné analogue à 10  $\delta^{31}\text{P} \sim + 84 \text{ ppm}$  et un phosphonate. En RMN de  $^{31}\text{P}$  nous avons observé très souvent, dans les filtrats des solutions des adducts en solvant polaire, un signal situé vers les champs forts analogue à celui du composé 10.

#### Intermédiaire dans un solvant polaire.

- Nous pensons que l'action de l'aminoalcool sur le composé 6c se fait par l'intermédiaire d'un composé du phosphore tricoordiné : en effet l'adduct 9.3 que nous avons isolé dans le mélange benzène-éther ne conduit pas (comme nous l'espérons !) au dérivé 7, mais au spirophosphorane 8 ; de plus on ne retrouve pas, en RMN de  $^{31}\text{P}$ , le signal dû au composé x ; composé que l'on aurait pu prendre pour l'adduct 9.3, intermédiaire de la réaction de déplacement. Dans ces conditions le dérivé x pourrait être un adduct comparable à celui observé dans le cas de la pyridine.

- Le pinacol et l'amidoxime peuvent réagir sur 6c en absence d'amine, donc par un intermédiaire  $\text{P}^{\text{III}}$  ; cependant en milieu basique ne peut-il pas y avoir un intermédiaire  $\text{P}^{\text{VI}}$  ? Comme nous n'avons pas isolé avec ces réactifs, dans un solvant peu polaire, des adducts de même formule que 9.3, nous ne pouvons pas répondre à cette question.

- La stabilité du spiroposphorane résultant de la réaction de déplacement est peut-être aussi un facteur qui peut intervenir sur l'intermédiaire  $P^{III}$  ou  $P^{VI}$  : 7 est moins stable que les dérivés 6b et 8 (par exemple l'action de  $D_2O$  suffit à décomposer 7, alors que 6b et 8 conservent la structure  $P^V$ ).

#### Intermédiaire dans un solvant peu polaire.

Il est fort possible que le spiroposphorane 6b.2, résultant du déplacement de la pyrocatechine par le pinacol, en milieu basique, provienne de la décomposition d'un intermédiaire hexacoordiné. Plusieurs arguments sont en faveur de cette hypothèse :

1) La formation des adducts 9.1, 9.2 et 9.3 montre que des réactifs nucléophiles peuvent s'additionner en présence de base sur les spiroposphoranes 6c.

2) Il est nécessaire d'ajouter une base aminée pour que la réaction ait lieu : en effet, sans amine, en 24 heures, à la température ordinaire, il n'y a pas formation du composé 6b.2 ; alors qu'en présence d'une amine, la réaction se fait en moins d'une heure, dans les mêmes conditions expérimentales (température, dilution).

On ne peut pas exclure cependant un intermédiaire du phosphore tri-coordiné, favorisé par la présence de l'amine (cf. Fig. 3.3)

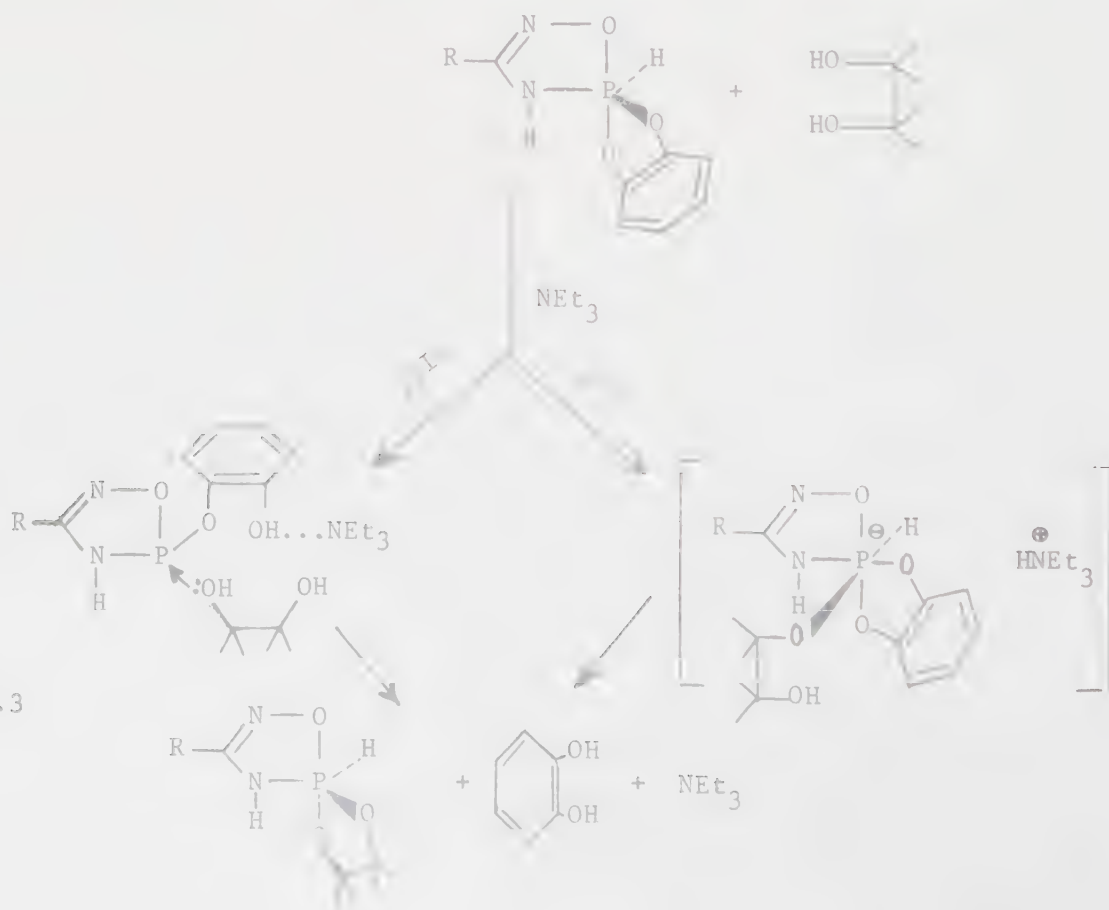


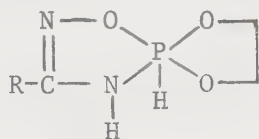
Fig. 3.3

Ces résultats montrent la difficulté de choisir, pour les réactions de déplacements, (3.5.2)' et (3.4) entre les deux mécanismes proposés : l'un faisant intervenir un composé du phosphore tricoordiné, l'autre un composé du phosphore hexacoordiné. Il n'est pas exclu même, que les deux mécanismes puissent intervenir simultanément dans la formation de certains spiroposphoranes. Des études sur les vitesses de réaction de déplacement pourront peut-être nous donner la clé du problème.

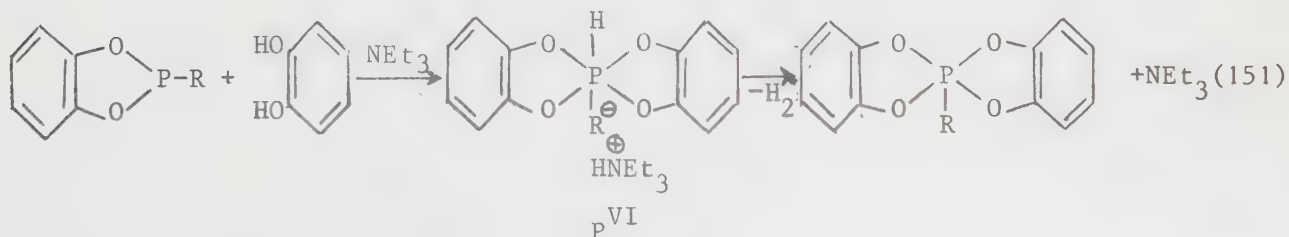
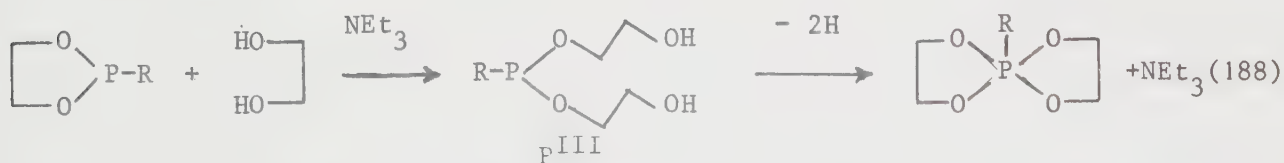
Remarque.

La présence des "ligands" pyrocatechine favorise la formation de composés du phosphore hexacoordiné, probablement parce qu'ils augmentent le caractère électrophile du phosphore, et peut-être parce qu'ils abaissent la barrière d'interconversion entre les structures bipyramide trigonale et pyramide à base carrée (favorable aux  $P^{VI}$ ) des spiroposphoranes. Deux exemples illustrent ce phénomène :

- nous n'avons pas observé la formation d'adduct en faisant réagir dans des solvants peu polaires un réactif nucléophile en milieu basique sur les spiroposphoranes 6a :



- Malavaud et coll.(188) ont isolé des spiroposphoranes à liaison P-R, dérivant de l'éthylèneglycol ; cette réaction se fait par l'intermédiaire d'un phosphore tricoordiné alors qu'en série aromatique Wieber et Foroughi (151) ont obtenu un spiroposphorane analogue par l'intermédiaire d'un composé du phosphore hexacoordiné.





## CHAPITRE 4

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DES SPIROPHOSPHORANES A LIAISON PH  
DERIVANT DES AMIDOXIMES

4.1 SPECTRES DE RMN DE  $^{31}\text{P}$ .

Les déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et les constantes de couplage  $^1J_{\text{PH}}$  des composés 6, 7 et 8 sont rassemblés dans le tableau 4.1 et 4.2.

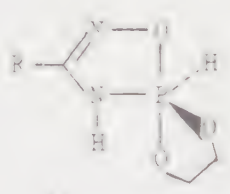
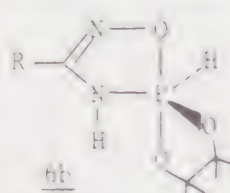
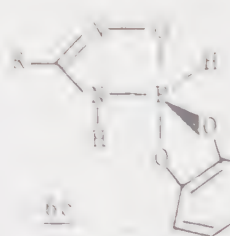
| N°          | R               | $\delta^{31}\text{P}$<br>( $10^{-6}$ ) | $J_{\text{PH}}$<br>(Hz) | SOLVANT                  | COMPOSE                                                                                    |
|-------------|-----------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>6a.1</u> | $\text{CH}_3$   | + 29                                   | 804                     | DMSO                     | <br>6a  |
| <u>6a.2</u> | $\text{CMe}_3$  | + 28                                   | 798                     | DMSO                     |                                                                                            |
| <u>6a.3</u> | $\text{PhCH}_2$ | + 29                                   | 804                     | DMSO                     |                                                                                            |
| <u>6a.4</u> | Ph              | + 27                                   | 804                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                                            |
| <u>6b.1</u> | $\text{CMe}_3$  | + 36                                   | 804                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | <br>6b |
| <u>6b.2</u> | Ph              | +35,5                                  | 804                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                                            |
| <u>6b.3</u> | Ph              | +35,5                                  | 804                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                                            |
| <u>6c.1</u> | $\text{PhCH}_2$ | +24,5                                  | 806                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | <br>6c |
| <u>6c.2</u> | Ph              | +24                                    | 834                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                                                                                            |

Tableau 4.1 : Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et constantes de couplage  $J_{\text{PH}}$  des spiroposphoranes dissymétriques 6.

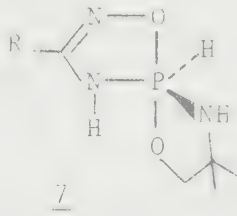
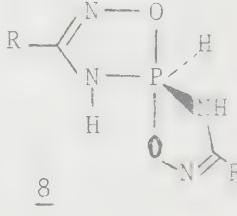
| N°         | R                             | $\delta^{31}\text{P}$<br>(10 <sup>-6</sup> ) | $J_{\text{PH}}$<br>(Hz) | SOLVANT                         | COMPOSE                                                                             |
|------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>7.1</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 45,5                                         | 772                     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |   |
| <u>8.1</u> | CH <sub>3</sub>               | +34                                          | 777                     | DMSO                            |  |
| <u>8.2</u> | Me <sub>2</sub> CH            | +32                                          | 770                     | DMSO                            |                                                                                     |
| <u>8.3</u> | Me <sub>3</sub> C             | +31                                          | 770                     | DMSO                            |                                                                                     |
| <u>8.4</u> | PhCH <sub>2</sub>             | +33                                          | 777                     | DMSO                            |                                                                                     |
| <u>8.5</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | +30                                          | 786                     | DMSO                            |                                                                                     |

Tableau 4.2 : Déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et constantes de couplage  $J_{\text{PH}}$  des spiroposphoranes 7 et 8.

Les valeurs des déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  et des constantes de couplage des composés 6, 7 et 8 sont caractéristiques des spiroposphoranes à liaison P-H : le signal de chacun de ces dérivés présente deux pics d'égale intensité, distants de 804 à 886 Hz ; ce dédoublement est dû au couplage entre le phosphore et l'atome d'hydrogène qui lui est directement lié. Il faut cependant remarquer, si on compare ces valeurs à celles d'autres spiroposphoranes (tableau 4.3), que les valeurs des  $\delta^{31}\text{P}$  des spiroposphoranes symétriques

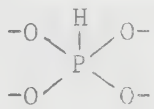
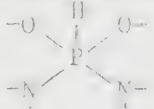
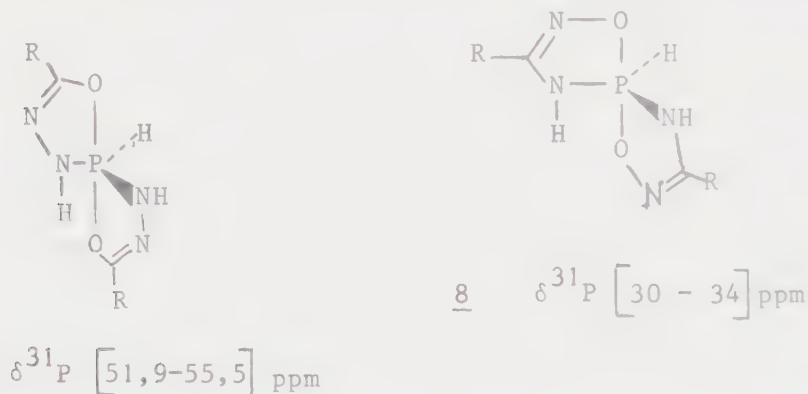
|                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>(diols)<br>$+22 < \delta^{31}\text{P} < +40 \text{ ppm}$<br>$814 < J_{\text{PH}} < 918 \text{ Hz}$ | <br>(aminoalcools)<br>$+50 < \delta^{31}\text{P} < +63 \text{ ppm}$<br>$735 < J_{\text{PH}} < 835 \text{ Hz}$ | <br>(amidrazone)<br>$\delta^{31}\text{P} + 81 \text{ ppm}$<br>$J_{\text{PH}} \sim 715 \text{ Hz}$ |
| Réf.                                                                                                                                                                                      | Sanchez (177)                                                                                                                                                                                    | Charbonnel et Barrans (167)                                                                                                                                                            |

Tableau 4.3

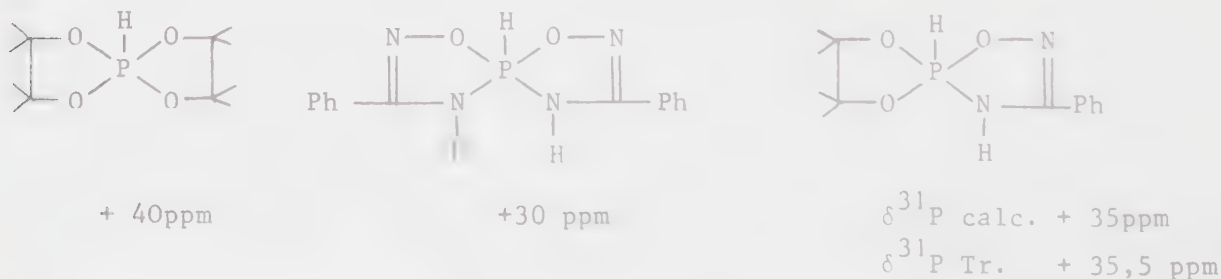
8 sont situées plutôt dans le domaine des spirophosphoranes dérivant des diols. On voit en effet sur le tableau 4.3, que les domaines des  $\delta^{31}\text{P}$  des spirophosphoranes dérivant des diols, aminoalcools ou amidrazones sont bien séparés ; les dérivés ayant quatre atomes d'oxygène auront des  $\delta^{31}\text{P}$  situés à champ plus faible que ceux de dérivés entourés par quatre atomes d'azote. Les dérivés des aminoalcools ont des déplacements chimiques situés entre ces deux domaines. Il faut aussi remarquer que les valeurs des constantes de couplage  $J_{\text{PH}}$  diminuent quand le nombre d'atomes d'azote diminue ; les valeurs des constantes de couplage  $J_{\text{PH}}$  des spirophosphoranes dérivant des amidoximes sont comparables à celles des spirophosphoranes dérivant des aminoalcools.

Les spirophosphoranes symétriques dérivant des hydrazides [Schmidpeter et Luber (164)] ont par contre des valeurs de  $\delta^{31}\text{P}$  qui corres-



pondent à celles des aminoalcools ; on peut remarquer que ces dérivés diffèrent des spirophosphoranes 8 uniquement par la position des atomes de carbone et d'azote de la double liaison  $\text{C}=\text{N}$ .

On remarque que les valeurs des  $\delta^{31}\text{P}$  des spirophosphoranes dissymétriques 6 et 7 sont égales pratiquement à la moyenne arithmétique des  $\delta^{31}\text{P}$  des spirophosphoranes symétriques correspondants par exemple



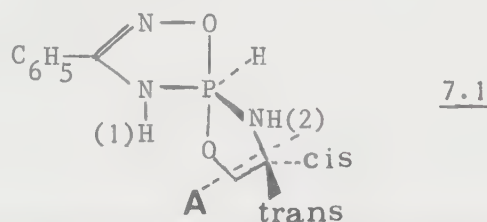
C'est un fait déjà observé par Sanchez (177), sur les spirophosphoranes dérivant de diols et d' aminoalcools.

Les hydrogènes du groupement NH des spirophosphoranes 6, 7 et 8, sont couplés avec le phosphore ; ce couplage est parfois observé en RMN de  $^{31}\text{P}$ . Dans le cas des spirophosphoranes dissymétriques 6b et 6c, les deux pics d'égale intensité (dûs au couplage  $J_{\text{PH}}$ ) sont dédoublés : on observe un couplage de 15 à 20 Hz ; dans le cas des spirophosphoranes symétriques ces pics se présentent sous forme de triplets (couplage de 15 à 20 Hz), ce qui semble indiquer que les groupements NH des deux cycles sont équivalents.

#### 4.2 SPECTRES DE RMN DE $^1\text{H}$ .

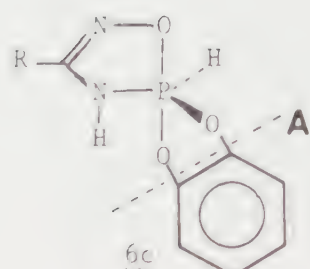
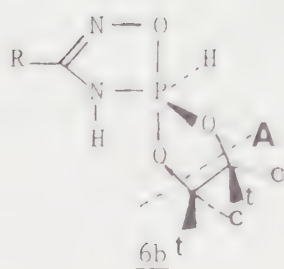
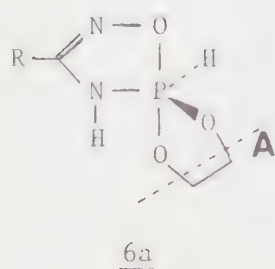
##### 4.2.1 Stéréochimie statique.

Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage caractéristiques des composés 6, 7 et 8 sont rassemblées dans les tableaux 4.4, 4.5 et 4.6 ; dans le tableau 4.7 nous indiquons également les valeurs de  $\delta^1\text{H}$  et J caractéristiques des composés du phosphore hexacoordiné 9 et 10



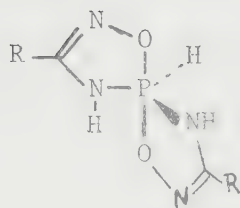
| N°         | $\delta \text{C}_6\text{H}_5$ | NH(1)    |                    | NH(2)    |                    | PH       |                   | $\delta \text{A}$ |                |
|------------|-------------------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|-------------------|-------------------|----------------|
|            |                               | $\delta$ | $^2J_{\text{HNP}}$ | $\delta$ | $^2J_{\text{HNP}}$ | $\delta$ | $^1J_{\text{HP}}$ | $\text{CH}_2$     | $\text{CMe}_2$ |
| <u>7.1</u> | 7,25-7,80                     | 8,02     | 18                 | 4,65     | 22                 | 7,80     | 760               | 3,4-3,6           | 1,15<br>1,17   |

Tableau 4.4 :  $\delta^1\text{H}(10^{-6})$  et J(Hz) caractéristiques du composé 7.1 en solution dans  $\text{DMSO-}d_6$ .



| N°          | R                                                            | $\delta$ R   | NH       |                              | PH       |                   | $\delta$ A                                                              | SOLVANT           |
|-------------|--------------------------------------------------------------|--------------|----------|------------------------------|----------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|             |                                                              |              | $\delta$ | $^2J_{\text{HN}^{\text{P}}}$ | $\delta$ | $^1J_{\text{HP}}$ |                                                                         |                   |
| <u>6a.1</u> | CH <sub>3</sub>                                              | 1,88         | 8,35     | 19,7                         | 7,60     | 792               | 3,44-4,17                                                               | DMSO              |
| <u>6a.2</u> | CMe <sub>3</sub>                                             | 1,23         | 8,40     | 19,5                         | 7,82     | 788               | 3,42-4,10                                                               | DMSO              |
| <u>6a.3</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$ | 3,54<br>7,20 | 8,40     | 19,3                         | 7,60     | 792               | 3,3 -4,0                                                                | DMSO              |
| <u>6a.4</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                | 7,30-8,00    | 8,80     | 18,4                         | 7,89     | 800               | 3,66-4,23                                                               | DMSO              |
| <u>6b.1</u> | CMe <sub>3</sub>                                             | 1,16         | 5,12     | 18,9                         | 7,90     | 786               | 1,17 <sub>8</sub> (1)<br>1,19 <sub>2</sub> (1)<br>1,22 <sub>6</sub> (2) | CDCl <sub>3</sub> |
| <u>6b.2</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$ | 3,63<br>7,20 | 5,17     | 18                           | 7,86     | 795               | 1,06 <sub>4</sub> (1)<br>1,19 <sub>5</sub> (1)<br>1,21 (1)<br>1,26 (1)  | CDCl <sub>3</sub> |
| <u>6b.3</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                | 7,25-7,70    | 5,85     | 18                           | 8,05     | 792               | 1,29 (1)<br>1,30 <sub>6</sub> (1)<br>1,33 <sub>4</sub> (2)              | CDCl <sub>3</sub> |
| <u>6c.1</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$ | 3,66<br>7,15 | 5,20     | 18                           | 8,50     | 847               | 6,3-6,85                                                                | CDCl <sub>3</sub> |
| <u>6c.2</u> | Ph                                                           | 7,25-7,70    | 5,65     | 18,5                         | 8,85     | 855               | 6,57-7,10                                                               | CDCl <sub>3</sub> |

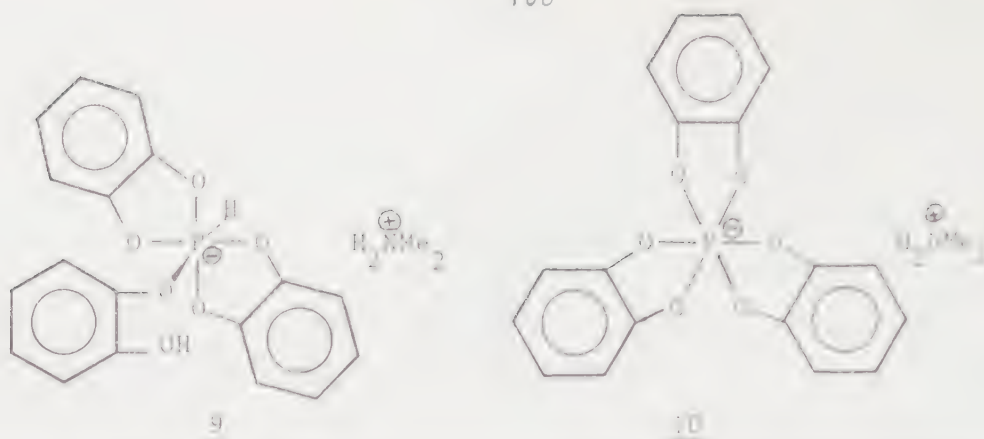
Tableau 4.5 : Déplacements chimiques de  $^1\text{H}$  et constantes de couplage caractéristiques des composés 6.



8

| N°         | R                                                                | $\delta_R$ | $^3J_{HH}$ | NH       |             | PH       |            | SOLVANT             |
|------------|------------------------------------------------------------------|------------|------------|----------|-------------|----------|------------|---------------------|
|            |                                                                  |            |            | $\delta$ | $^2J_{HNP}$ | $\delta$ | $^1J_{HP}$ |                     |
| <u>8.1</u> | CH <sub>3</sub>                                                  | 1,83       |            | 8,05     | 20,6        | 8,70     | 771        | DMSO D <sub>6</sub> |
| <u>8.2</u> | $\begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ | 2,43       | 6,57       | 7,90     | 19,7        | 8,68     | 765        | DMSO D <sub>6</sub> |
|            |                                                                  | 1,28       | 6,57       |          |             |          |            |                     |
| <u>8.3</u> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                 | 1,14       |            | 7,89     | 20,6        | 8,65     | 761        | DMSO D <sub>6</sub> |
| <u>8.4</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$     | 1,26       |            | 8,23     | 20,1        | 8,70     | 775        | DMSO D <sub>6</sub> |
|            |                                                                  | 7,26       |            |          |             |          |            |                     |
| <u>8.5</u> | Ph                                                               | 7,26-8,05  |            | 8,86     | 19,9        | 9,11     | 781        | DMSO D <sub>6</sub> |

Tableau 4.6 : Déplacements chimiques de  $^1\text{H}$  ( $10^{-6}$ ) et constantes de couplage (Hz) caractéristiques des composés 8.



|                   | Ph       |            |             |                       |
|-------------------|----------|------------|-------------|-----------------------|
|                   | $\delta$ | $^1J_{HP}$ | $\delta$ Ph | $\delta(OH + H_2N^+)$ |
| Composé <u>9</u>  | 6,85     | 802        | 7,02-7,55   | 8,92                  |
| Composé <u>10</u> |          |            | Ph          | $H_2N^+$              |
|                   |          |            | 6,57        | 5,85-6,1              |
|                   |          |            |             | 2,11                  |

Tableau 4.7 : Déplacements chimiques de  $^1H$  ( $10^{-6}$ ) et constantes de couplage (Hz) caractéristiques des composés 9 et 10, en solution dans DMSO  $D_6$ .

On observe dans le spectre de RMP du composé 9 des traces de phosphonate, [ $J_{HP}$  617 Hz ;  $\delta_{HP}$  7,32 ppm]. Les signaux du groupement OH et des deux protons du cation  $H_2NMe_2^+$  doivent s'échanger, car ils ont le même déplacement chimique.

### Couplages $^2J_{HNP}$

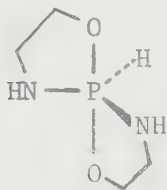
L'examen des trois tableaux 4.4., 4.5 et 4.6 nous montre que les couplages  $^2J_{HNP}$  des spiroposphoranes dérivant des amidoximes sont de l'ordre de 18 à 20 Hz. Ces valeurs sont comparables à celles que l'on rencontre dans les spectres des spiroposphoranes dérivant des aminoalcools [Sanchez (177)], mais beaucoup plus petites que celles observées dans le cas de spiroposphoranes dérivant d'hydrazides :  $^2J_{HNP} \sim 35$  Hz [Schmidpeter et Luber (164) ; Wolf et coll. (165)] ou des amidrazones  $^2J_{HNP} \sim 35$  Hz [Charbonnel et Barrans (167)]. Dans ce dernier cas, on observe aussi un autre couplage  $^2J_{HNP}$  de 17 Hz. R. Mathis et coll. (189) pensent que l'environnement du groupement NH est responsable de ces différences.

$$^2J_{HNP} \sim 20 \text{ Hz}$$

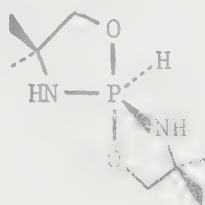
$$^2J_{HNP} \sim 35 \text{ Hz}$$

### Structure des spirophosphoranes à liaison PH.

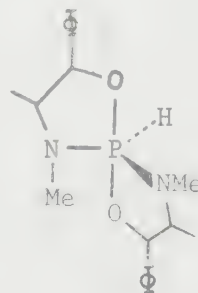
Des déterminations de structure par diffraction de rayons X ont été effectuées sur trois spirophosphoranes à liaison PH :



Wheatley (125)

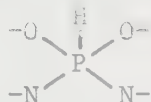


Newton et Gollier (190)



A l'état fondamental, dans ces composés, les atomes entourant le phosphore sont aux sommets d'une bipyramide trigonale : les atomes d'azote et d'hydrogène liés au phosphore occupent les positions équatoriales, conformément aux règles de Mutterties ; les cycles sont en position axiale-équatoriale.

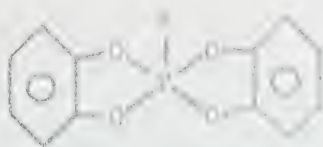
Les spirophosphoranes dérivant des amidoximes symétriques 8 ont le même environnement



que les dérivés précédents, et ils

présentent en outre des déplacements chimiques et des constantes de couplage  $^1J_{HP}$  et  $^2J_{HNP}$  comparables. On pourrait donc être tenté de leur attribuer la géométrie de la bipyramide trigonale.

Néanmoins il faut être prudent en adoptant de telles conclusions : en effet Doak et Schmutzler (191) ont attribué au composé IXb (cf. § 3.1.1) la structure d'une bipyramide trigonale en se basant sur les valeurs du déplacement chimique  $\delta^{19}F$  et de la constante de couplage  $^1J_{FP}$ , qui correspon- daient à celles d'atomes de fluor placés en position équatoriale ; or, l'étude par diffractométrie de rayons X de IXb a montré que les atomes entourant le phosphore étaient situés aux sommets d'une pyramide à base carrée, dont les oxygènes occupaient la base :



IXb

Il y a pour le moment trop peu d'exemples de spirophosphoranes ayant la structure d'une pyramide tétragonale, comparés aux nombreux exemples de spirophosphoranes ayant la structure d'une bipyramide trigonale, pour que l'on puisse déjà dégager des règles permettant de prévoir l'une ou l'autre de ces structures.

Si dans certains cas on sait avec certitude la structure du spirophosphorane, et l'on peut interpréter les spectres de RMP d'après cette structure, par contre, dans d'autres cas où la structure ne repose que sur des analogies, l'interprétation des spectres peut se faire aussi bien sur la base d'une bipyramide trigonale, que d'une pyramide à base carrée.

C'est ainsi que les spectres de RMP des spirophosphoranes dérivant des amidoximes peuvent s'interpréter en admettant l'une ou l'autre de ces structures (Fig. 4.1)

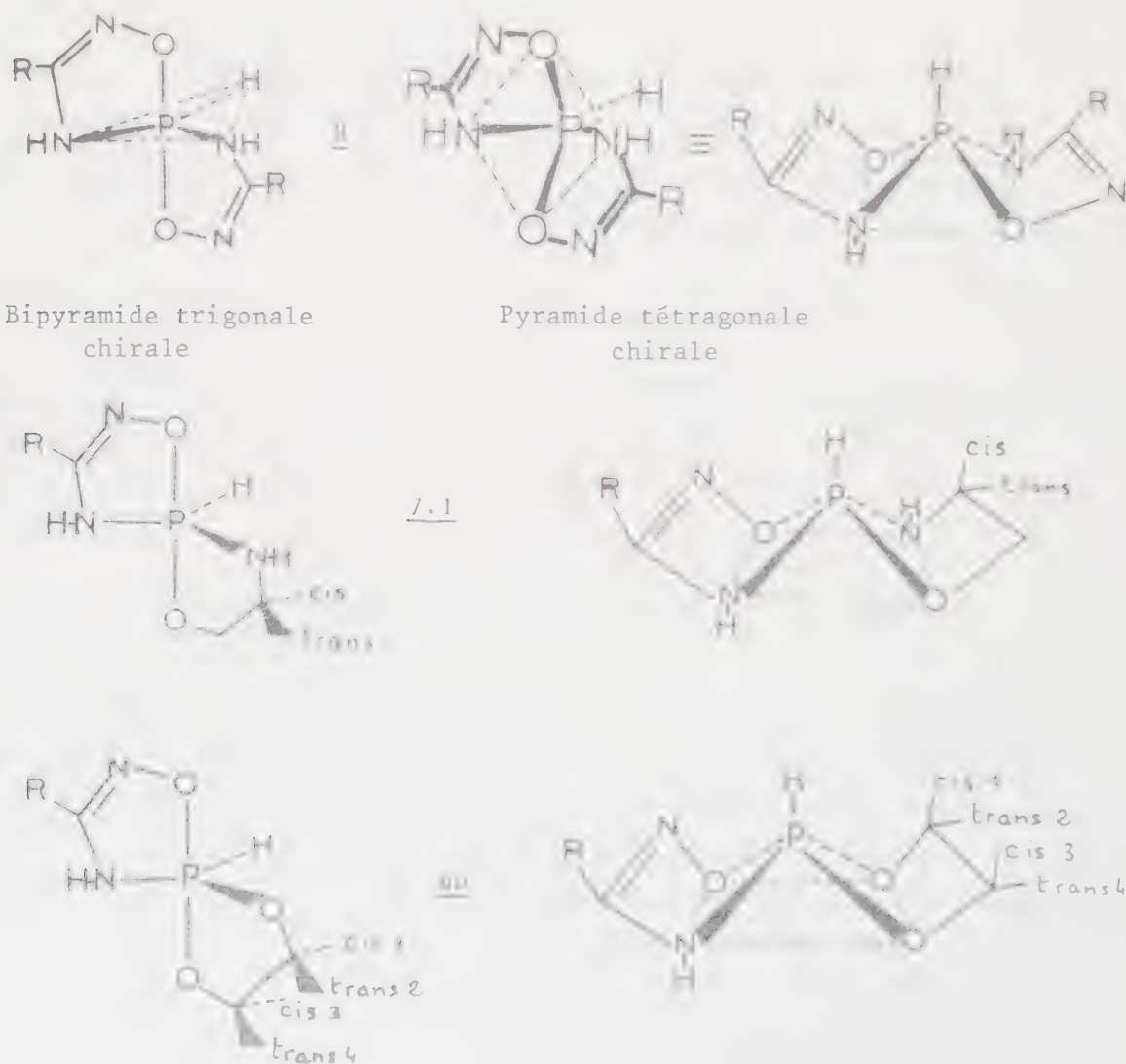


Fig. 4.1 : Structure bipyramide trigonale ou pyramide tétragonale des spirophosphoranes dérivant des amidoximes.

- En particulier les groupements NH des spirophosphoranes 8 sont équivalents dans les deux structures (Fig. 4.1), car elles possèdent un axe de symétrie  $C_2$  passant par la liaison P-H.

- Le spectre de RMP du composé 7.1, montre à la température ordinaire deux signaux attribués aux groupements méthyles du cycle oxazaphospholane. L'un de ces méthyles et l'hydrogène lié au phosphore sont cis par rapport au plan du cycle oxazaphospholane ; l'autre méthyle est en trans. Cette isomérisie cis-trans apparaît dans les deux structures possibles, (Fig. 4.1).

- De même les groupements méthyles du cycle dioxaphospholane dans les composés 6b sont situés en cis et en trans par rapport à la liaison P-H. Dans la structure "bipyramide trigonale", on distingue les groupements méthyles (cis et trans) voisins de l'atome d'oxygène équatorial, et les groupements méthyles (cis et trans) voisins de l'oxygène apical. Dans la structure "pyramide tétragonale" on distinguera de même quatre méthyles à cause du cycle dissymétrique oxazaphospholène. C'est ainsi que dans le cas du composé 6b.2 on observe bien la présence de 4 signaux d'intensité 1.1.1.1 attribués aux 4 groupements méthyles du cycle dioxaphospholane (cf. tableau 4.5). On observe 3 signaux d'intensité 2.1.1 dans le cas des composés 6b.1 et 6b.3 ; l'addition d'Eu(fod)<sub>3</sub> à une solution de ces derniers composés dans  $CDCl_3$ , provoque l'apparition des quatres signaux attendus \*.

#### 4.2.2 *Stéréochimie dynamique.*

##### 4.2.2.1 *Rappels sur les mécanismes d'isomérisation des phosphoranes.*

De très nombreux exemples ont montré que les phosphoranes peuvent s'isomériser en échangeant la position de leurs ligands [Luckenbach (106) ; Hellwinkel (105)]. On distingue l'isomérisation régulière (sans rupture de liaison) et l'isomérisation irrégulière (rupture de liaison et recombinaison) [Ugi et coll. (192)].

Nous présenterons succinctement les mécanismes d'isomérisation régulière, dont les plus utilisés sont le processus de Berry (133) et la "rotation

\* Ce phénomène a déjà été mentionné dans le cas du spirophosphorane dérivant de la benzhydrazide et du pinacol : les quatre signaux sont observés en RMP après addition d'Eu(fod)<sub>3</sub>, Wolf et coll. (165)

en tourniquet" : TR  $\left[ (128) (134) \right]$ . Ces deux mécanismes supposent que les seules structures observables expérimentalement sont les bipyramides trigonales, respectant les contraintes d'électronégativité des substituants, et les positions "axiale-équatoriale" dans le cas des cycles à 4 ou 5 chaînons. Récemment Holmes (135) a proposé un processus qui postule que la pyramide tétragonale est la seule structure de moindre énergie observable.

#### Processus de Berry.

Berry a, le premier, proposé un mécanisme schématisant la non rigidité stéréochimique des structures pentacoordinées ; il a appelé "pseudorotation" l'interconversion d'une structure bipyramide trigonale a, en une autre structure bipyramide trigonale b, par l'intermédiaire d'une structure tétragonale :

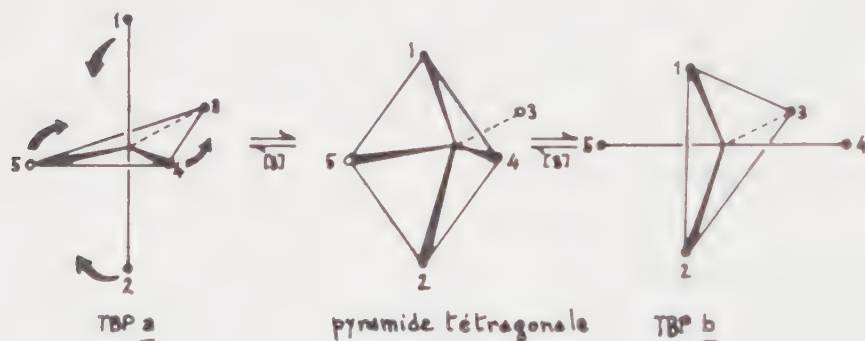


Fig. 4.2 : Processus de Berry.

On peut décomposer ce mécanisme ainsi :

- On choisit un des trois ligands équatoriaux comme "pivot" (ligand 3)
- Les deux autres ligands équatoriaux sont déformés de  $15^\circ$  chacun, dans le plan équatorial en direction du ligand 3.
- Les deux ligands axiaux sont simultanément déformés de  $15^\circ$  chacun dans le plan axial formé par les ligands 1, 2 et 3, et dans la direction opposée au ligand 3.

L'intermédiaire ainsi obtenu est une pyramide tétragonale dont le sommet est occupé par le "pivot".

- On poursuit de la même manière la déformation des angles ( $15^\circ$ ) pour chacune des liaisons ; on obtient une nouvelle bipyramide trigonale dans laquelle les ligands 4 et 5 ont pris la position des ligands 1 et 2.

## "Rotation en tourniquet"

La "rotation en tourniquet" ou TR, est une autre manière de visualiser les échanges intramoléculaires dans les composés pentacoordinés (Fig.4.3)

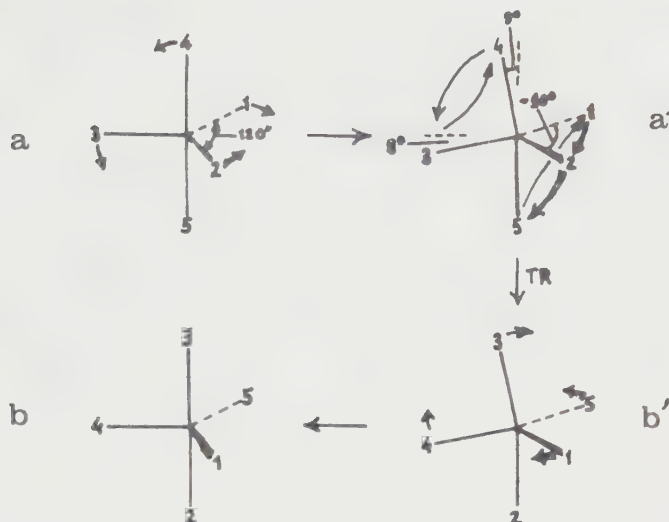


Fig. 4.3 : "Rotation en tourniquet".

On peut décomposer ce mécanisme ainsi :

1°) On comprime l'angle des deux ligands équatoriaux 1 et 2 de  $120^\circ$  à  $90^\circ$ , ces deux ligands et un des ligands axiaux (ligand 5 dans Fig. 4.3) constituent le "trio".

2°) Un second déplacement fait intervenir les ligands restants : 3 et 4, constituant la "paire". Cette "paire" bascule de  $9^\circ$  vers le ligand 5. On obtient l'intermédiaire a'.

3°) Une rotation interne de  $60^\circ$  de la paire (3,4) par rapport au trio (1,2,5) a lieu ; elle change les positions des ligands 3,4 par rapport au trio (a'  $\rightarrow$  b').

Ces trois mouvements internes après reproduction des mouvements 2° et 1° :

- basculement des ligands 3,4 de  $9^\circ$
- ouverture des ligands 1 et 5 de  $90^\circ$  à  $120^\circ$

conduisent à une nouvelle bipyramide dans laquelle les ligands 4 et 5 ont été échangés avec les ligands 3 et 2.

### TR multiples

Dans le cas où un TR simple (rotation interne de  $60^\circ$ ) conduirait à une bipyramide énergétiquement instable (avec un atome d'azote en position apicale par exemple), on peut envisager une rotation interne de la paire par rapport au trio de  $120^\circ$  : TR double ou  $(TR)^2$ , ou même de  $180^\circ$  : TR triple ou  $(TR)^3$ , qui l'une ou l'autre doivent conduire à des bipyramides énergétiquement plus stables. La figure 4.5 permet de visualiser les réarrangements des ligands dans le TR,  $(TR)^2$  et  $(TR)^3$ .

### "Processus d'Holmes".

Dans ce mécanisme on passe d'une structure pyramide tétragonale a, à une autre pyramide tétragonale b, en passant par l'intermédiaire d'une bipyramide trigonale (Fig. 4.4)



Fig. 4.4 : "Processus d'Holmes".

Nous avons rassemblé dans la figure 4.5., les différents réarrangements de ligands à partir des trois mécanismes que nous avons décrits.

L'examen de cette figure montre que les réarrangements obtenus à partir du (TR)<sup>2</sup> et du "processus d'Holmes" sont comparables : échange de deux ligands.

#### 4.2.2.2 Etude des spectres de RMN des phosphores 31P et 13C en fonction de la température.

Lorsque l'on élève la température, les signaux des quatre groupements méthyles coalescent entre 60 et 70 °C. Ceci nous a permis de déterminer les enthalpies libres d'activation  $\Delta G^*$  de l'isomérisation intramoléculaire pour les dérivés les plus stables : 6b.1 et 6b.3, dont les spectres de RMP ne montrent pas, jusqu'à la température de coalescence, de signaux nouveaux dus à une forme  $P^{III}$ , provenant de l'équilibre tautomère  $P^{III} \rightleftharpoons P^V$ , qui dans la chimie des spirophosphoranes à liaison  $P-H$  est assez courant, et pourrait entraîner une isomérisation irrégulière.

A partir des spectres de RMP, en mesurant la largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  du signal des groupements méthyles, à la température de coalescence  $T_c$ , on peut déterminer  $\tau_c$ , donc  $k_c = \frac{1}{\tau_c}$  (constante de vitesse d'échange) par la formule simplifiée de Gutowsky et coll. (193)

$$2\pi \tau_c (\Delta\nu_{1/2}) = \sqrt{2}$$

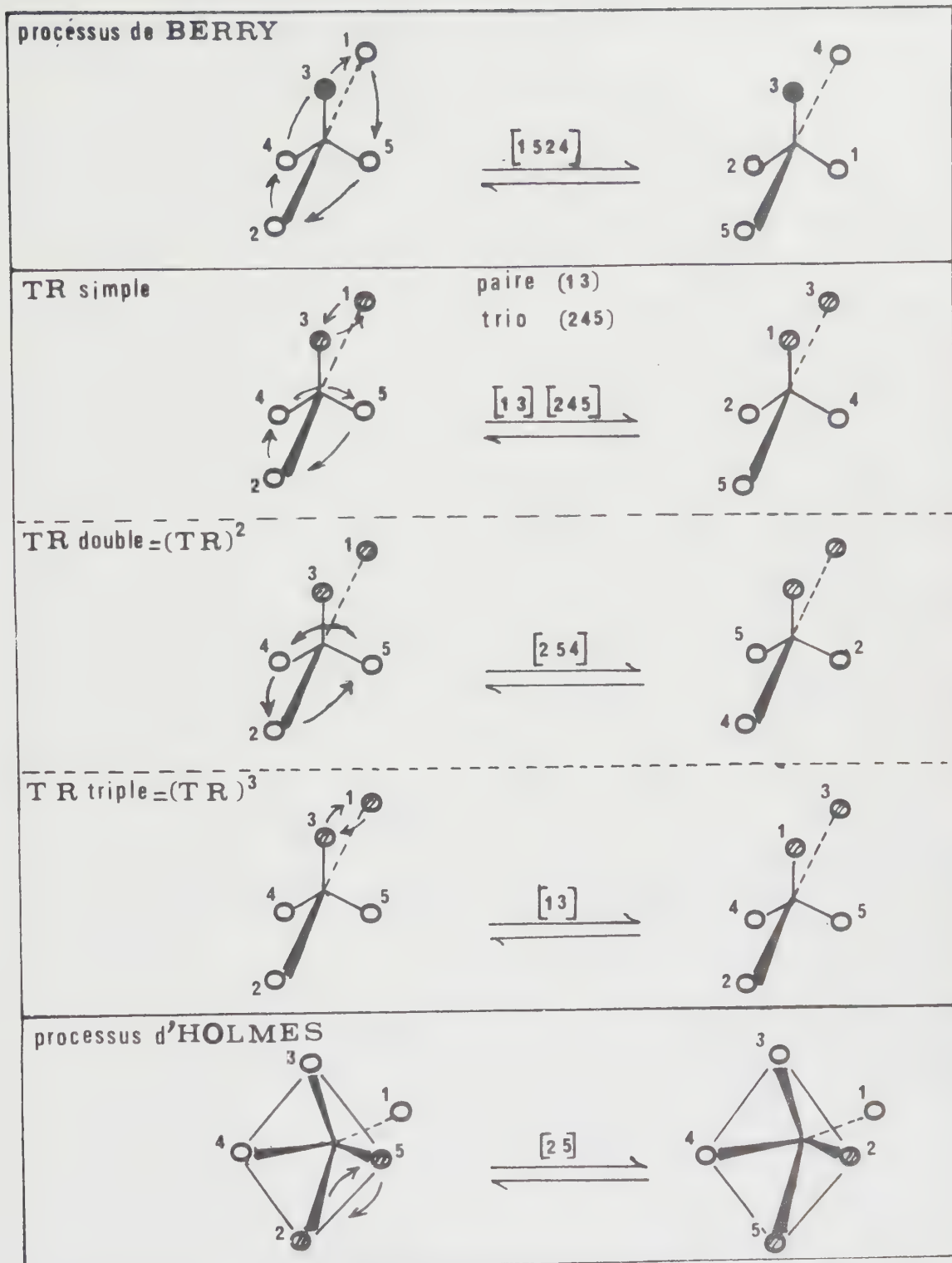


Fig. 4.5 : Réarrangement des ligands dans les processus de Berry, d'Holmes et la rotation en tourniquet.

A partir de  $k_c$ , on peut calculer l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G^*$ , à la température de coalescence, par la relation d'Eyring :

$$k_c = \frac{f K_B}{h} \exp \frac{\Delta G^*}{RT}$$

$K_B$  = constante de Boltzmann       $h$  = constante de Planck

$T$  = température absolue       $R$  = constante des gaz parfaits

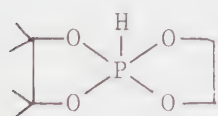
$f$  = coefficient de transmission que nous avons pris égal à un, compte tenu du fait que l'on ne connaît pas le nombre d'états de transition et les barrières de potentiel correspondantes. Si l'on supposait par exemple, l'existence de 1 ou 2 états de transition à durée de vie assez grande, nous conduisant à prendre  $f = \frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{4}$ , la valeur de  $\Delta G^*$  obtenue, différerait de moins de  $1 \text{ kcal.mole}^{-1}$  de celle obtenue pour  $f = 1$ .

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 4.8

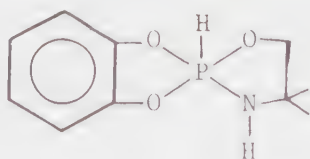
| N° COMPOSE  | Tcoal. °K | $\Delta\nu_{1/2}$ Hz | $\tau_c$ sec | $k_c \text{ sec}^{-1}$ | $\Delta G^* \text{ k.cal.mole}^{-1}$ |
|-------------|-----------|----------------------|--------------|------------------------|--------------------------------------|
| <u>6b.1</u> | 337       | 3,4                  | 0,066        | 15,13                  | $17,95 \pm 0,3$                      |
| <u>6b.2</u> | 343       | 3,8                  | 0,059        | 16,91                  | $18,23 \pm 0,3$                      |

Tableau 4.8.

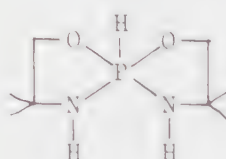
Ces valeurs obtenues sont du même ordre que celles données par Houalla et coll. (194)



I



II



III

avec  $f = \frac{1}{4}$        $\Delta G^* = 15,6$        $\Delta G^* 17,9$        $\Delta G = 23,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

en particulier dans le cas du composé II qui comporte un seul cycle oxazaphospholane.

#### 4.2.2.3 Isomérisation intramoléculaire.

On peut envisager plusieurs mécanismes pour interpréter l'isomérisation intramoléculaire des spiroposphoranes 6b. Nous utiliserons la "rotation en tourniquet" en supposant que la structure fondamentale de ces dérivés est la bipyramide trigonale ; puis le "processus d'Holmes", en supposant que la structure fondamentale est la pyramide tétragonale. (Fig. 4.6).

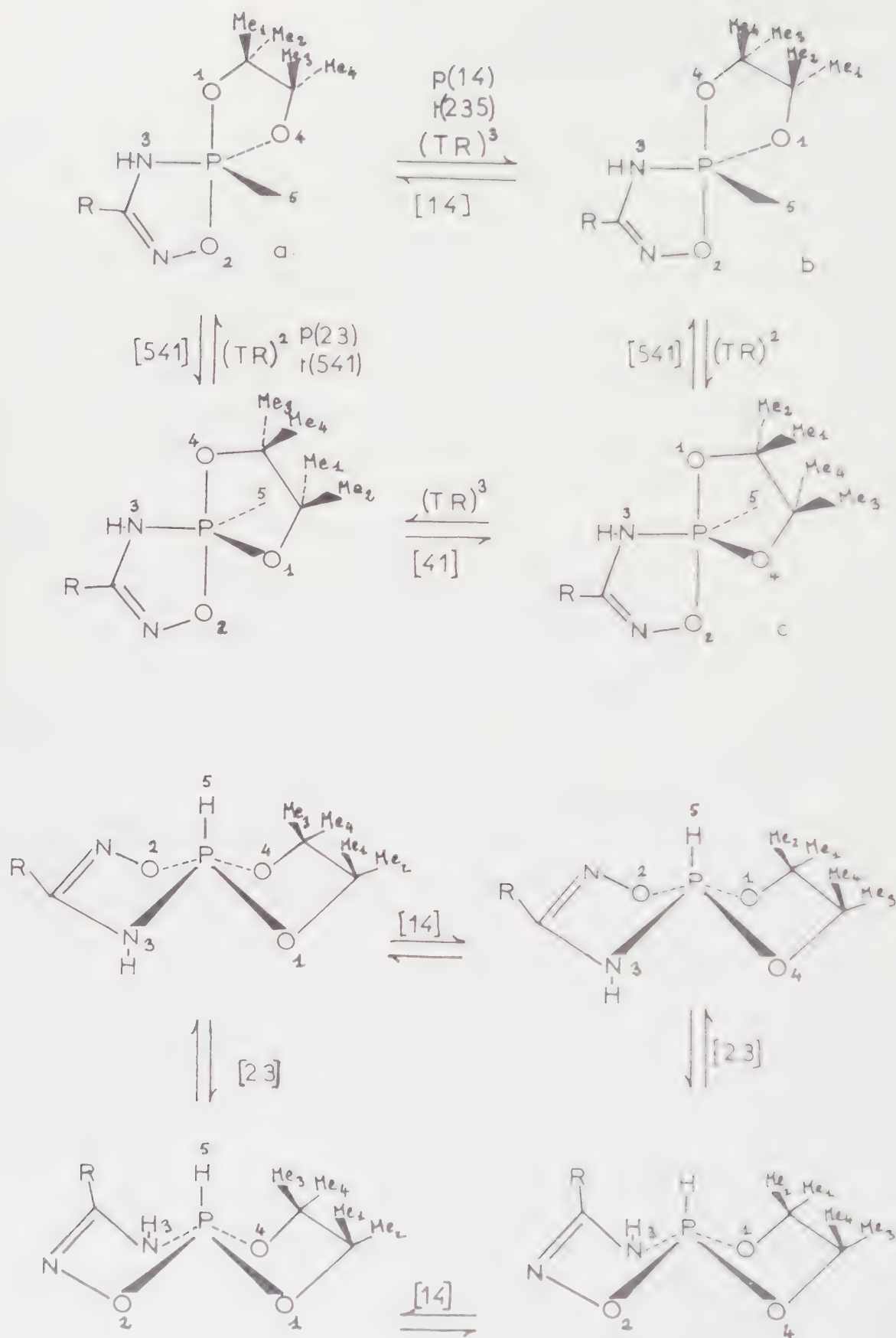
##### 1°) "Rotation en tourniquet".

L'isomérisation des composés 6b s'explique en effectuant sur la bipyramide a un  $(TR)^3$ , où le cycle dioxaphospholane est pris comme paire ; on passe à la bipyramide b : les méthyles 1 et 4 s'échangent d'une part, les méthyles 2 et 3 d'autre part. En effectuant sur la bipyramide b un  $(TR)^2$ , où le cycle oxadiazaphospholène est pris comme paire, on passe à la bipyramide c : les méthyles 2 et 4 s'échangent d'une part, les méthyles 1 et 3 d'autre part. On obtiendrait les mêmes résultats en effectuant sur la bipyramide a d'abord un  $(TR)^2$  puis un  $(TR)^3$  ; les deux processus étant commutatifs.

Si la durée de ces deux processus est petite par rapport à la durée d'observation du phénomène en RMP, les quatre méthyles apparaîtront équivalents.

##### 2°) "Processus d'Holmes".

On voit bien sur la figure 4.6 qu'en intervertissant successivement les deux ligands 2,3 et 1,4 de chaque cycle, on obtient l'équivalence des quatre méthyles.

Fig. 4.6 : Isomérisation intramoléculaire des composés **6b**

### 4.3 SPECTRES INFRAROUGE.

L'étude par spectrographie infrarouge du groupement NH en  $\alpha$  d'un atome de phosphore est intéressante à plus d'un titre :

- elle donne une idée relative de l'état d'hybridation de l'atome d'azote,
- elle renseigne par contre coup sur la multiplicité de la liaison P-N,
- elle permet de détecter les isomères de rotation autour de la liaison P-N.

Cette étude peut s'effectuer à partir [F. Mathis (60)] :

- de la fréquence  $\nu_{01}$  de la bande fondamentale de vibration de valence NH.
- de l'intensité  $A_{01}$  de cette bande.
- de l'anharmonicité :  $2\Delta\nu_{1-2} = 2\nu_{01} - \nu_{02}$ .
- de l'effet de solvant  $\Delta\nu = \nu_{01\text{CCl}_4} - \nu_{01\text{solvant}}$  de la fréquence  $\nu_{01}$ .

L'augmentation du caractère s de la liaison NH entraîne :

- une élévation de  $\nu_{01}$ .
- un accroissement de l'intensité  $A_{01}$  et de l'effet de solvant  $\Delta\nu$ .
- par contre une diminution de l'anharmonicité  $2\Delta\nu_{1-2}$ .

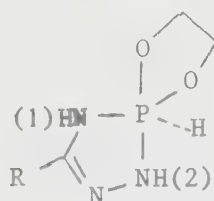
La multiplicité de la liaison P-N augmente avec l'acidité du groupement NH, comme on l'a montré dans des composés phosphorés ayant le motif P-N(H) : -spiroposphoranes [R. Mathis et coll. (195)].

Dans des composés du phosphore tri ou tétracoordiné, on peut observer même des isomères de rotation de la liaison P-N(H) :

- phosphoramides [Nyquist (196)].
- amino et hydrazinophosphines

[Greenwood et coll. (197), R. Mathis et coll. (198), Ayed et coll. (199)].

On a pu fixer grâce à la spectrographie IR, la position des deux groupements NH(1) et NH(2) dans les spiroposphoranes du type :



[R. Mathis et coll. (200)]

Quelques résultats d'une étude en cours [R. Mathis et coll. (189)] concernant les groupements NH d'un certain nombre de spiroposphoranes dérivant des amidoximes sont rassemblés dans le tableau 4.9. Nous y avons joint les résul-

| N°   | Composés | $\nu_{\text{O-1 NH}}$                                                          | $\nu_{\text{O-2 NH}}$ | $2\Delta\nu_{2,2}$ | $\Delta\nu_{\text{CCl}_4-\text{diox}}$ | Ref         |
|------|----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------------|-------------|
| 6a.1 |          | 3 474                                                                          | 6 810                 | 138                | 174                                    | (189)       |
| 6b.3 |          | 3 480<br>$A_{0-1} = 1,5$                                                       | 6 823                 | 137                | 175                                    |             |
| 8.1  |          | 3 459                                                                          | 6 782                 | 133                | 162                                    |             |
| 8.5  |          | 3 462                                                                          | 6 797                 | 134                | 217                                    |             |
| 8.4  |          | 3 453                                                                          | 6 770                 | 130                | 211                                    |             |
| 8.2  |          | 3 461                                                                          | 6 785                 | 137                | 189                                    |             |
| 8.3  |          | 3 467,5                                                                        | 6 795                 | 140                | 164,5                                  |             |
| 7.1  |          | (2) 3 480-3 479<br>(1) 3 457-3 456                                             | 6 820<br>6 775        | 138<br>140         | 185<br>102                             |             |
| A    |          | 3 486<br>$A_{0-1} = 0,49$                                                      | 6 832                 | 140                | 184                                    | (195) (201) |
| B    |          | 3 465<br>$A_{0-1} = 1,53$                                                      | 6 795                 | 135                | 200                                    | (201)       |
| C    |          | 3 484<br>$A_{0-1} = 0,98/2$                                                    | 6 826                 | 142                | 16                                     | (195) (201) |
| D    |          | 3 479-3 480<br>3 462-3 463<br>$A_{0-1} \begin{cases} 1,35 \\ 0,53 \end{cases}$ | 6 820<br>6 775        | 138<br>150         | 150<br>87                              | (200)       |
| E    |          | 3 474<br>$A_{0-1} = 1,1$                                                       | 6 811                 | 137                | 164                                    | (195) (201) |
| F    |          | 3 468<br>$A_{0-1} = 2,36/2$                                                    | 6 800                 | 136                | 178                                    | (195) (201) |

Tableau 4.9: Grandeurs spectrales IR relatives au groupement NH de spiroposphoranes à liaison PH.

tats relatifs à d'autres spiroposphoranes utilisés comme éléments de comparaison.

### Fréquences $\nu_{\text{NH}}$

On remarque tout d'abord les valeurs élevées des "fréquences" (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la bande de vibration de valence  $\nu_{\text{O}_1\text{NH}}$  : 3450 à 3480  $\text{cm}^{-1}$  ; ces fréquences sont plus élevées que celles observées habituellement pour les amines secondaires, et se rapprochent de celle du pyrrole (3497  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{CCl}_4$ ). Elles sont également supérieures de 50 à 100  $\text{cm}^{-1}$  aux fréquences  $\nu_{\text{NH}}$  mesurées par de nombreux auteurs [Corbridge (202)] pour des composés du phosphore tri et tétra-coordiné.

On observe une seule bande NH dans les spiroposphoranes dissymétriques et symétriques, à l'exception du composé 7.1, où on observe deux bandes  $\nu_{\text{NH}}$ , qu'il est impossible d'attribuer en considérant leur fréquence.

Il n'apparaît pas à première vue de variation cohérente de ces fréquences en fonction des substituants ; on peut néanmoins noter un accroissement de  $\nu_{\text{NH}}$  lorsque l'on passe des substituants méthyle, isopropyle et tertio-butyle : respectivement 3459, 3461 et 3467  $\text{cm}^{-1}$ , qui semble indiquer que l'acidité du NH croît dans cet ordre. Ce qui semble contredit dans la même série de produits par l'abaissement de  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  (199, 183, 167  $\text{cm}^{-1}$ ), et par l'accroissement de l'anharmonicité  $2\Delta\nu_{1-2}$  (136, 137, 140  $\text{cm}^{-1}$ ) qui indiquerait que l'acidité du groupement NH décroît quand on compare ces produits. L'accroissement de fréquence est peut-être dû à un effet secondaire de masse des substituants.

### Variation de fréquence $\nu_{\text{O}_1\text{NH}}$ dans les solvants et anharmonicité.

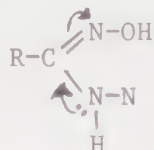
On peut aussi noter pour l'ensemble de ces composés la grande variation de  $\nu_{\text{O}_1\text{NH}}$  quand on passe de  $\text{CCl}_4$  à des solvants polaires (189). Cet abaissement de fréquence est dû à une liaison hydrogène intermoléculaire entre le groupement NH et le site basique du solvant, et il sera d'autant plus grand que le groupement NH sera plus acide. C'est ainsi que  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4} = \nu_{\text{CCl}_4} - \nu_{\text{dioxanne}}$  varie entre 165 et 220  $\text{cm}^{-1}$ . Ce sont des valeurs élevées comparées à celles que l'on observe pour les groupements (P)-NH d'autres spiroposphoranes : moins de 100  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés des aminoalcools aliphatiques ; et environ 170  $\text{cm}^{-1}$  pour les dérivés de l'orthoaminophénol.

Cette différence de  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  entre les spiroposphoranes dérivant des amidoximes et des aminoalcools nous a permis d'attribuer les fréquences NH(1) et NH(2) du composé mixte 7.1.

Les variations de l'anharmonicité  $2\Delta\nu_{1-2}$  du vibreur NH sont remarquables : les valeurs de  $2\Delta\nu_{1-2}$  diminuent quand  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  croît.

### Discussion.

Cet ensemble d'observations doit être associé à la mobilité du doublet de l'azote du groupement NH. Dans les amidoximes on observe un  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  de 30 à 40  $\text{cm}^{-1}$  seulement [R. Mathis et coll. (203)] ; cette acidité a été attribuée au retour du doublet de l'azote vers la double liaison C=N :



Dans les spiroposphoranes dérivant des amidoximes  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  est beaucoup plus grand et doit être attribué au retour du doublet de l'azote vers les orbitales d vacantes du phosphore, augmentant ainsi la multiplicité de la liaison P-N.

L'acidité du groupement NH des spiroposphoranes dérivant des amidoximes et d'orthoaminophénol (B,E,F) plus élevée que celle des autres spiroposphoranes peut s'interpréter par un effet de délocalisation du doublet de l'oxygène soit vers la double liaison C=N, soit vers le cycle benzénique (B, E, F) :



ce qui favorise un meilleur retour  $\ddot{\text{N}} - \text{P}$ .

Un effet remarquable illustre cette hypothèse dans les spiroposphoranes symétriques 8 :  $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$  décroît quand l'effet inducteur du substituant R augmente :

| R                                                                    | Ph  | PhCH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | Me <sub>2</sub> CH | Me <sub>3</sub> C |
|----------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| $\Delta\nu_{\text{dioxanne}}^{\text{CCl}_4}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | 217 | 211               | 199             | 183                | 164               |

La densité électronique augmente au voisinage du carbone, quand l'effet "donneur" des substituants augmente, rendant moins facile la délocalisation de l'oxygène déjà décrite. La rétrocoordination  $\ddot{\text{N}} - \text{P}$  diminue, ainsi que l'acidité du groupement NH.

En conclusion les groupements NH des spiroposphoranes dérivant des

amidoximes ont une forte acidité due à une retrocoordination N-P très marquée.



# TROISIEME PARTIE

---

## CHAPITRE 5

---

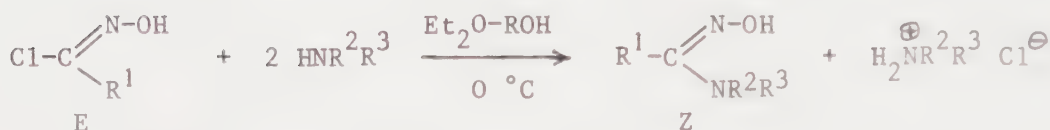
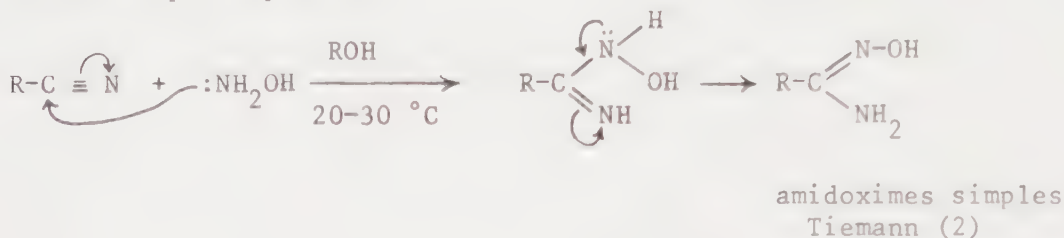
### PARTIE EXPERIMENTALE

## 5.1 SYNTHESE

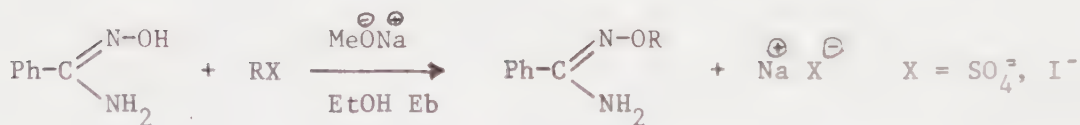
### 5.1.1 Préparation des réactifs de base

#### 5.1.1.1 Amidoximes

Les amidoximes simples, N- ou O- alkylés, ont été préparées selon trois méthodes principales :



amidoximes N-substituées  
Verner et Buss (204)



amidoximes O-alkylées  
Tiemann et Krüger (3)

#### 5.1.1.2 Amino et chlorophosphines.

Certains dérivés sont des produits commerciaux : trichlorure de phosphore, tris(diméthylamino)phosphine, dichlorométhyl(ou phényle)phosphine diphénylchlorophosphine.

Les autres dérivés ont été obtenus par les méthodes connues de la littérature [Kosolapoff et Maier (205)]

Les figures 5.1 et 5.2 résument l'ensemble des réactions utilisées pour préparer ces dérivés.



### 5.1.2 Préparation des composés 1 à 5

Certaines synthèses ont déjà été publiées :

composés 1 et 4.1      Lopez et Barrans (46a)

composés 3                Lopez et Barrans (206)

Les méthodes de synthèses des autres dérivés n'ont pas encore été publiées (46b).

Pour préparer les composés 1 à 4, nous avons utilisé principalement trois méthodes.

#### METHODE A.

On chauffe à reflux, en agitant, une solution de 0,1 mole d'amidoxime et 0,1 mole d'aminophosphine dans 100 ml de benzène. L'amine dégagée est entraînée par un courant d'azote sec et dosée par une solution d'acide 1N, ce qui permet de suivre la réaction au cours du temps (1-2h selon l'amidoxime). La solution est ensuite concentrée sous vide ; on ajoute 100ml d'éther sec et on laisse reposer 24h à 0 °C. On isole un solide que l'on recristallise plusieurs fois dans un solvant convenable.

#### METHODE B.

On ajoute goutte à goutte 0,05 mole d'aminophosphine à 0,05 mole d'amidoxime en solution dans 10ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0 °C par un bain eau-glace, et protégée de l'atmosphère ambiante par une garde de chlorure de calcium. On laisse le bain réfrigérant revenir lentement à la température ordinaire ; on laisse reposer 2 à 3 jours. On peut suivre l'évolution de la réaction par RMN de  $^{31}\text{P}$  ; quand elle est terminée, on concentre sous vide, on ajoute 100ml d'éther et on laisse reposer 24h à 0 °C. On isole un solide que l'on recristallise dans un solvant convenable.

#### METHODE C.

On ajoute goutte à goutte, en agitant, 0,05 mole de chlorophosphine dans 20ml de benzène à une solution, refroidie par un bain eau-glace, de 0,05 mole d'amidoxime et 0,05 mole de triéthylamine dans 80ml de benzène. Quand l'addition est terminée, on agite 15 minutes à la température ordinaire. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé. La solution est ensuite concentrée sous vide.

### 5.1.2.1 Composés 1 : $N^2$ -[phosphinyl] amidines.

Ces dérivés s'obtiennent avec un rendement de 30 à 40% , excepté 1.2 dont la purification est délicate  $R_t \sim 15-20\%$ . Les points de fusion et les méthodes de préparation de ces produits sont rassemblés dans le tableau 5.1.

| N° COMPOSE | FORMULE                                                                                                                                                                                  | METHODE DE PREPARATION | F °C  | SOLVANT DE RECRISTALLISATION |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|------------------------------|
| <u>1.1</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$                                       | A                      | 105   | $\text{C}_6\text{H}_6$       |
| <u>1.2</u> | $\begin{array}{c} \text{Ph} - \text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$                                         | A                      | 115   | * , $\text{C}_6\text{H}_6$   |
| <u>1.3</u> | $\begin{array}{c} \text{PhCH}_2 - \text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$                                     | A                      | 100   | $\text{C}_6\text{H}_6$       |
| <u>1.4</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\   \quad \downarrow \\ \text{NHPh} \quad \text{O} \end{array}$                                       | A                      | 147   | $\text{C}_6\text{H}_6$       |
| <u>1.5</u> | $\begin{array}{c} \text{Ph} - \text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\   \quad \downarrow \\ \text{NHCH}_3 \quad \text{O} \end{array}$                                       | C                      | 65-70 | *                            |
| <u>1.6</u> | $\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{C} = \text{N} - \text{P} - (\text{NMe}_2)_2 \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$                                                                    | A                      | 108-9 |                              |
| <u>1.7</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{NP} \text{CH}_3 (\text{NMe}_2) \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$                                            | B                      | 135   | $\text{C}_6\text{H}_6$       |
| <u>1.8</u> | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{NPOMe} (\text{NMe}_2) \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$                                                     | B                      | 134   | $\text{C}_6\text{H}_6$       |
| <u>1.9</u> | $\begin{array}{c} \text{PhCH}_2\text{C} = \text{NP} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\   \quad \downarrow \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$ | C                      | 148-9 | $\text{C}_6\text{H}_6$       |

\* purifications particulières

Tableau 5.1 : Méthodes de préparation des composés 1.

### Purifications particulières.

#### 1.2 : $N^2$ -[bis(diméthylamino)phosphinyl]benzamidine.

Quand la réaction est terminée, on concentre sous vide ; la solution est ensuite sublimée sous le vide d'un banc de distillation moléculaire ( $\sim 10^{-5}$  mmHg, température 30-50 °C). Le précipité obtenu est recristallisé deux fois dans le benzène.

#### 1.5 : $N^1$ -méthyl $N^2$ -[bis(diméthylamino)phosphinyl]benzamidine.

On ajoute à la solution concentrée sous vide 100ml d'éther de pétrole sec, on laisse reposer deux à trois jours. On isole un précipité hygroscopique que l'on filtre sous azote.

#### 1.6 : $N$ -[bis(diméthylamino)phosphinyl]diphénylimine.

On ajoute à la solution concentrée sous vide 100ml d'hexane. On isole un précipité que l'on recristallise dans un mélange  $C_6H_6$ -hexane (1-1).

#### 5.1.2.2 Composés 2 : dihydro-2,5 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinnes-1,3,5,2.

Les dérivés 2.1 et 2.2 ont été obtenus en même temps que les dérivés 1, par la méthode A ; le dérivé 2.3 par action de la benzamidine sur  $Me_2NP(O)Cl_2$ .

#### 2.1 : dihydro-2,5 diisopropyl-4,6 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinne-1,3,5,2

Selon la méthode A, on fait agir 0,1 mole d'isopropylamidoxime et 0,1 mole de tris(diméthylamino)phosphine. Après réaction, on concentre la solution, on ajoute 100ml d'éther sec. Le dérivé 1 est soluble dans l'éther, on filtre, le solide restant est le dérivé 2.1; on le recristallise quatre fois dans le benzène.  $R^t \sim 5\%$ .  $F = 201-3$  °C.

#### 2.2 : dihydro-2,5 dibenzyl-4,6 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinne-1,3,5,2

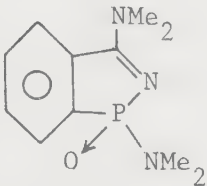
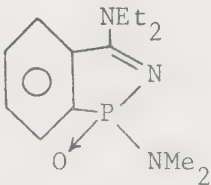
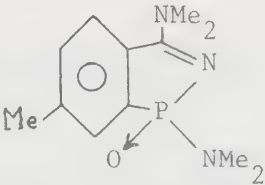
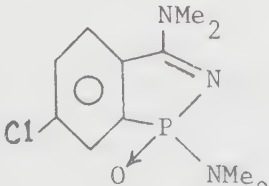
Lors de la synthèse de 1.3, par la méthode A, on isole par cristallisation fractionnée dans le benzène, le composé 2.2 qui est recristallisé deux fois dans l'éthanol.  $F = 231-3$  °C.

2.3 : dihydro-2,5 diphényl-4,6 diméthylamino-2 oxo-2 triazaphosphorinne-1,3,5,2.

On ajoute goutte à goutte, en agitant 0,025 mole de  $\text{Me}_2\text{NP(O)Cl}_2$  dans 50ml de dioxanne à une solution, refroidie par un bain eau-glace, de 0,1 mole de benzamidine dans 50ml de dioxanne. On agite 15 minutes à la température ordinaire, on filtre le chlorhydrate de benzamidine formé, et on chauffe pendant 2 heures la solution au reflux du dioxanne. Le solide obtenu, après évaporation du solvant, est recristallisé dans le toluène.  $R^t \sim 40\%$   $F = 205^\circ\text{C}$ .

5.1.2.3. Composés 3 benzo-(3,4) oxo-2 diméthylamino-2 azaphospholène-1,2,5.

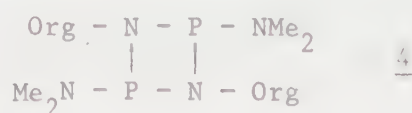
Ces dérivés s'obtiennent, avec un rendement de 30 à 40%, par la méthode A. Leur point de fusion et leur solvant de recristallisation sont indiqués dans le tableau 5.2.

| N° COMPOSE | FORMULE                                                                             | F °C | RECRISTALLISATION      |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------------|
| <u>3.1</u> |   | 169  | $\text{C}_6\text{H}_6$ |
| <u>3.2</u> |  | 133  | $\text{C}_6\text{H}_6$ |
| <u>3.3</u> |  | 160  | benzène-hexane (1:1)   |
| <u>3.4</u> |  | 152  | benzène-hexane (1:1)   |

5.2 : Purification des composés 3.

# 5.1.2.4 Composés 4 bis(diméthylamino)-2,4 bis(diazadiphosphétidine-1,3,2,4).

Ces dérivés s'obtiennent avec des rendements supérieurs à 50%, par les méthodes A et C (avec ébullition du filtrat). Leur point de fusion et leurs méthodes de préparation sont indiqués dans le tableau 5.3.



| N° COMPOSE | ORG                                                                                  | METHODE DE PREPARATION | F°C   | SOLVANT DE RECRISTALLISATION |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|------------------------------|
| <u>4.1</u> | $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{Ph} \\    \\ \text{N} - \text{OMe} \end{array}$ | A                      | 162   | toluène                      |
| <u>4.2</u> | $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{Ph} \\    \\ \text{N} - \text{OEt} \end{array}$ | A* C*                  | 131-2 | toluène                      |
| <u>4.3</u> |    | A*                     | 195-8 | toluène                      |
| <u>4.4</u> |   | A*                     | 195-8 | toluène                      |

\* modification apportée à la méthode.

Tableau 5.3 : Préparation des composés 4.

## Méthodes particulières.

4.2 : bis(diméthylamino)-2,4 bis [phényl-3' éthyl-1' oxazapropényl-1',2',2'] 1,3 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.

- On fait réagir  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  sur l'amidoxime dans le rapport molaire 2:1 par la méthode A (cf. § 1.5.1.3 b).

- On fait réagir  $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$  sur l'amidoxime dans les rapports molaires 1:1 ou 2:1, selon la méthode C. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé ; on chauffe la solution 2 heures à ébullition du benzène (cf. § 1.5.1.3.a) On concentre et on distille sous vide le  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  formé. On ajoute 50ml d'hexane, on recristallise le solide obtenu dans le toluène.

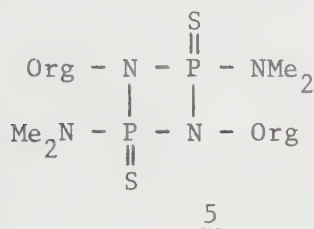
4.3 et 4.4 : bisphényl-1,3 et bisp-tolyl-1,3 bis(diméthylamino)-2,4 diazadi-phosphétidine-1,3,2,4.

On chauffe pendant 2 heures vers 80-90 °C, en agitant, un mélange de 0,025 mole d'amine aromatique et 0,050 mole de  $P(NMe_2)_3$  sans solvant. On distille l'excès d'aminophosphine sous le vide de la trompe à eau, on ajoute 50ml d'hexane, on isole un précipité que l'on recristallise dans le toluène.

5.1.2.5. Composés 5 : dithio-2,4 bis(diméthylamino)-2,4 diazadiphosphétidine-1,3,2,4.

4.1 et 4.2 :

On chauffe à reflux pendant deux heures, un mélange de 0,01 mole de 4.1 (ou 4.2) et 0,02 mole de fleur de soufre, dans 50ml de benzène. On filtre à chaud. On évapore le solvant ; le composé isolé est recristallisé dans le benzène. R<sup>t</sup> 90%.



|                                |            |            |
|--------------------------------|------------|------------|
| Org = -C - Ph<br>  <br>N - OMe | <u>4.1</u> | F = 243 °C |
| Org = -C - Ph<br>  <br>N - OEt | <u>4.2</u> | F = 205 °C |

5.1.3 Préparation des composés 6 à 10.

Les synthèses de certains dérivés ont déjà été publiées :

composés 6a et 8.5 Lopez et Barrans (166)

composés 8, 9 et 10 Lopez et coll. (149)

Pour préparer les composés 6 à 9 nous avons utilisé quatre méthodes : à partir d'amino ou de chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2 substitué ou non [ méthodes B' C' et D ], ou à partir du trichlorure de phosphore [ méthode E ].

METHODE B'

On opère comme dans la méthode B [cf. 5.1.2]. On laisse deux à trois jours, à la température ordinaire, 0,05 mole de diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 et 0,05 mole d'amidoxime dans 10ml de solvant ( $CH_2Cl_2$  ou  $CH_3CN$ ). Le précipité formé est filtré sous azote, lavé avec un peu de  $CH_2Cl_2$ ,

ensuite purifié par recristallisation dans le benzène ou lavage avec du chlorure de méthylène (le précipité est mis en suspension dans ce solvant pendant 1 heure ; on effectue plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que le point de fusion soit constant).

#### METHODE C'

Cette méthode est particulière aux spiroposphoranes 6c. On dissout séparément 0,05 mole de chloro-2 benzo(3,4)dioxaphospholane-1,3,2 dans 50ml de benzène (solution I), et 0,05 mole d'amidoxime dans 50ml de benzène (solution II) ; on ajoute goutte à goutte, en agitant, la solution I à la solution II refroidie par un bain d'eau glacée. On laisse reposer 15 minutes à la température ordinaire ; on filtre le chlorhydrate de triéthylamine, on concentre sous vide la solution sans chauffer. Quand le volume de la solution est réduit à 10ml environ, on ajoute 100ml d'éther sec ; le spiroposphorane précipite.

#### METHODE D.

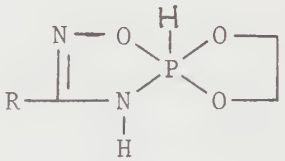
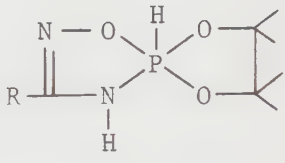
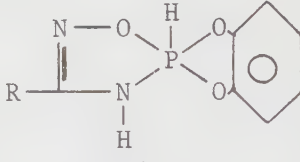
Cette méthode est particulière aux spiroposphoranes 6b. On prépare le spiroposphorane 6c selon la méthode C' ; après avoir éliminé le chlorhydrate de triéthylamine formé, on ajoute au filtrat 0,045 mole de pinacol et 0,045 mole de triéthylamine. On laisse reposer 1 heure à la température ordinaire. On filtre le solide formé. Purification : on dissout le solide dans le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à froid, on filtre les impuretés ; on évapore le solvant, le précipité formé est dispersé dans 50ml d'éther sec pendant 1 heure ; on filtre le précipité. On recommence ces opérations de purification jusqu'à ce que le point de fusion du solide reste constant.

#### METHODE E.

On ajoute goutte à goutte, en agitant, 0,05 mole d'amidoxime dissoute dans 50ml de chlorure de méthylène, à une solution, refroidie par un mélange glace-sel, de 0,05 mole de  $\text{PCl}_3$  dans 30ml de chlorure de méthylène ; on ajoute ensuite 0,1 mole de triéthylamine dans 50ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On laisse reposer 10 minutes. On ajoute 0,045 mole de diol (ou aminoalcool) dans 20ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis 0,045 mole de triéthylamine dans 50ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On agite 30 minutes, on filtre sous azote le chlorhydrate de triéthylamine formé. On concentre sous vide. Quand le volume de la solution est réduit à 20ml, on ajoute 200ml de benzène. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine insoluble, on réduit la solution à 20ml, on ajoute de l'éther de pétrole : le spiroposphorane précipite.

5.1.3.1 Composés 6 : trioxa-1,4,6 diaza-7,9 phosphaph<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonène-7.

Les méthodes de préparation et les points de fusion des spiroposphoranes dissymétriques 6 sont rassemblés dans le tableau 5.4

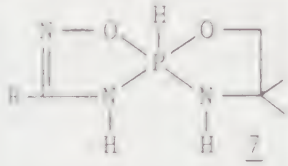
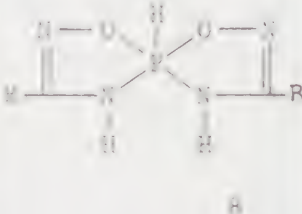
| N°          | R                 | METHODE DE PREPARATION                              | F°C   | SOLVANT DE RECRISTALLISATION                                                     | COMPOSES                                                                                               |
|-------------|-------------------|-----------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>6a.1</u> | CH <sub>3</sub>   | B'/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | 114   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                    |  <p><u>6a</u></p>   |
| <u>6a.2</u> | CMe <sub>3</sub>  | B'/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | 110   | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                                  |                                                                                                        |
| <u>6a.3</u> | PhCH <sub>2</sub> | B'/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | 147   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                                    |                                                                                                        |
| <u>6a.4</u> | Ph                | E                                                   | 75    | *                                                                                |                                                                                                        |
| <u>6b.1</u> | CMe <sub>3</sub>  | <u>-B'/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u><br><u>D</u> | 151   | -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub><br>-lavage<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (D) |  <p><u>6b</u></p> |
| <u>6b.2</u> | PhCH <sub>2</sub> | <u>D</u>                                            | 150   | lavage<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (D)                                    |                                                                                                        |
| <u>6b.3</u> | Ph                | B'/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br><u>D</u>      | 162   | -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub><br>-lavage<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (D) |                                                                                                        |
| <u>6c.1</u> | PhCH <sub>2</sub> | C'                                                  | 110-2 | *                                                                                |  <p><u>6c</u></p> |
| <u>6c.2</u> | Ph                | C'                                                  | 90    | *                                                                                |                                                                                                        |

- Lettre soulignée : méthode donnant le meilleur rendement

- \* purification décrite dans la méthode de préparation.

Tableau 5.4 : Préparation des composés 6.

5.1.3.2 Composés 7 et 8.

| N°         | R                             | METHODE DE PREPARATION     | F° C. | PURIFICATION                             | COMPOSE                                                                            |
|------------|-------------------------------|----------------------------|-------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>7.1</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | E                          | 126-7 | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   |  |
| <u>8.1</u> | CH <sub>3</sub>               | B'/CH <sub>3</sub> CN      | 146-8 | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * |  |
| <u>8.2</u> | Me <sub>2</sub> CH            | B'/CH <sub>3</sub> CN      | 135   | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * |                                                                                    |
| <u>8.3</u> | CMe <sub>3</sub>              | B'/CH <sub>3</sub> CN<br>E | 110   | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * |                                                                                    |
| <u>8.4</u> | PhCH <sub>2</sub>             | B'/CH <sub>3</sub> CN      | 142   | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * |                                                                                    |
| <u>8.5</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | B'/CH <sub>3</sub> CN<br>E | 162   | Lavage CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * |                                                                                    |

\* purification décrite dans la méthode de préparation

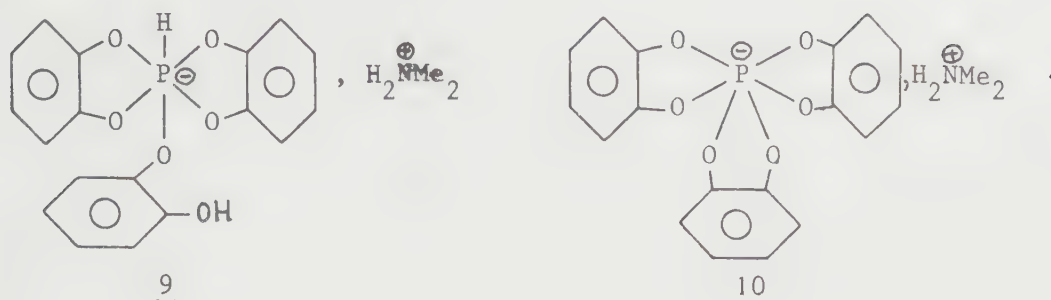
Tableau 5.5 Préparation des composés 7 et 8.Purifications particulières.

7.1 : phényl-8 diméthyl-3,3 dioxo-1,6 tétraza-4,7,9 phospho<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonène-7.

Après addition de l'aminoalcool et de la triéthylamine (cf. E) on concentre la solution sous vide. Quand le volume est réduit à 20ml environ, on filtre sous azote. Le solide est mis en suspension dans 3ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pendant 1 heure, on filtre ; on effectue deux fois ce lavage. F = 126-7 °C.

8.3 et 8.5 : di t-butyl-3,8 et diphenyl-3,8 dioxo-1,6 tétraza-2,4,7,9 phospho<sup>V</sup>-5 spiro [4.4] nonadiène-2,7.

Par la méthode E, après réaction, on évapore complètement le chlorure de méthylène, le solide formé est lavé plusieurs fois avec 10ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jusqu'à ce que le point de fusion soit constant.

5.1.3.3 Composés du phosphore hexacoordiné 9 et 10.Préparation du composé 9.

On fait agir 0,01 mole de diméthylamino-2 benzo(3,4) dioxaphospho-  
lane-1,3,2 sur 0,01 mole de pyrocatechine dans 15ml d'éther anhydre. On laisse  
reposer 24 à 48h. Le solide formé est filtré sous azote.

$F = 90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$      $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + 99\text{ppm}$  ;  $J_{\text{PH}} \sim 800\text{Hz}$

Préparation du composé 10.

On chauffe à reflux, pendant 1 heure, 0,01 mole de composé 9 mis en  
suspension dans 20ml de xylène. On laisse refroidir et on filtre le solide  
formé ; on le purifie en le mettant en suspension dans 10ml de chlorure de  
méthylène pendant 1 heure ; on filtre, on effectue trois fois ce lavage

$F = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$      $\delta^{31}\text{P}(\text{DMSO}) + 84\text{ ppm}$

5.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES.5.2.1 Analyse centésimale.

Les analyses ont été effectuées par le service central de microana-  
lyse du C.N.R.S. de Thiais. Nous avons rapporté dans les tableaux 5.6 à 5.9  
les résultats de ces analyses.

| COMPOSE<br>N° | C%    |       | H%    |      | N%    |       | P%    |       |
|---------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|               | calc. | tr.   | calc. | tr.  | calc. | tr.   | calc. | tr.   |
| <u>1.1</u>    | 37,53 | 37,41 | 8,93  | 8,82 | 29,18 | 29,02 | 16,16 | 15,95 |
| <u>1.2</u>    | 52,01 | 52,09 | 7,54  | 7,74 | 22,06 | 21,96 | 12,20 | 12,17 |
| <u>1.3</u>    | 53,78 | 54,06 | 7,90  | 7,90 | 20,91 | 20,81 | 11,56 | 11,58 |
| <u>1.4</u>    | 53,78 | 53,23 | 7,90  | 7,87 | 20,91 | 19,75 | 11,56 | 11,62 |
| <u>1.5</u>    | 53,78 | 53,42 | 7,90  | 7,54 | 20,91 | 20,32 | 11,56 | 11,41 |
| <u>1.6</u>    | 64,82 | 64,62 | 7,27  | 7,09 | 13,34 | 13,46 | 9,85  | 9,87  |
| <u>1.7</u>    | 36,84 | 35,96 | 8,66  | 8,46 | 25,78 | 25,40 | 19,04 | 17,57 |
| <u>1.8</u>    | 33,55 | 33,78 | 7,88  | 7,80 | 23,48 | 23,30 | 17,24 | 17,26 |
| <u>1.9</u>    | 50,00 | 49,83 | 5,46  | 5,47 | 11,67 | 11,66 | 12,93 | 12,96 |
| <u>2.1</u>    | 49,22 | 49,19 | 8,68  | 8,55 | 22,96 | 22,86 | 12,72 | 12,85 |
| <u>2.2</u>    | 63,58 | 64,15 | 6,23  | 6,23 | 16,48 | 16,34 | 9,13  | 9,11  |
| <u>2.3</u>    | 61,53 | 61,31 | 5,44  | 5,54 | 17,94 | 17,70 | 9,93  | 9,84  |

Tableau 5.6 : Résultats d'analyses pondérales des composés 1 et 2.

| COMPO-<br>SÉ<br>N° | C     |       | H     |      | N     |       | P     |       | S     |       |
|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | calc. | tr.   | calc. | tr.  | calc. | tr.   | calc. | tr.   | calc. | tr.   |
| <u>3.1</u>         | 55,74 | 55,51 | 6,81  | 6,88 | 17,73 | 17,52 | 13,09 | 13,15 |       |       |
| <u>3.2</u>         | 58,92 | 59,06 | 7,61  | 7,80 | 15,86 | 15,46 | 11,71 | 11,61 |       |       |
| <u>3.3</u>         | 57,42 | 57,51 | 7,23  | 7,16 | 16,74 | 17,21 | 12,36 | 12,20 |       |       |
| <u>3.4</u>         | 48,66 | 48,77 | 5,57  | 5,60 | 15,48 | 15,25 | 11,43 | 11,36 | 13,06 | 13,05 |

Tableau 5.7 : Résultats d'analyses pondérales des composés 3.

| COMPO-<br>SÉ N° | C     |       | H     |      | N     |       | P     |       | S     |       |
|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | calc. | tr.   | calc. | tr.  | calc. | tr.   | calc. | tr.   | calc. | tr.   |
| <u>4.1</u>      | 53,86 | 53,57 | 6,33  | 6,39 | 18,84 | 18,94 | 13,92 | 13,71 |       |       |
| <u>4.2</u>      | 55,74 | 55,73 | 6,81  | 6,74 | 17,73 | 17,93 | 13,09 | 13,08 |       |       |
| <u>4.3</u>      | 57,88 | 57,74 | 6,68  | 6,75 | 16,88 | 16,85 | 18,70 | 18,78 |       |       |
| <u>4.4</u>      | 60,05 | 60,03 | 7,28  | 7,39 | 15,56 | 15,56 | 17,24 | 17,14 |       |       |
| <u>5.1</u>      | 53,11 | 52,56 | 5,83  | 5,76 | 14,29 | 14,68 | 10,56 | 10,62 | 10,91 | 10,95 |
| <u>5.2</u>      | 49,11 | 48,98 | 6,00  | 5,74 | 15,62 | 15,46 | 11,54 | 11,42 | 11,97 | 12,17 |

Tableau 5.8 : Résultats d'analyses pondérales des composés 4 et 5.

| COMPO-<br>SE N° | C%    |       | H%    |      | N%    |       | P%    |       |
|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                 | calc. | tr.   | calc. | tr.  | calc. | tr.   | calc. | tr.   |
| <u>6a.1</u>     | 29,29 | 28,97 | 5,53  | 5,66 | 17,08 | 17,17 | 18,92 | 18,45 |
| <u>6a.2</u>     | 40,81 | 39,77 | 7,34  | 7,56 | 13,6  | 14,48 | 15,07 | 14,19 |
| <u>6a.3</u>     | 50,00 | 50,13 | 5,46  | 5,41 | 11,67 | 11,82 | 12,93 | 12,82 |
| <u>6b.1</u>     | 50,42 | 50,23 | 8,85  | 8,88 | 10,69 | 10,56 | 11,84 | 11,56 |
| <u>6b.2</u>     | 56,80 | 56,86 | 7,17  | 7,27 | 9,46  | 9,48  | 10,48 | 10,72 |
| <u>6b.3</u>     | 55,37 | 55,34 | 6,79  | 6,82 | 9,93  | 10,10 | 11    | 11,02 |
| <u>6c.1</u>     | 58,38 | 58,57 | 4,55  | 4,71 | 9,71  | 10,00 | 10,76 | 10,64 |
| <u>6c.2</u>     | 56,98 | 56,99 | 4,05  | 4,76 | 0,22  | 8,31  | 11,32 | 11,09 |
| <u>7.1</u>      | 52,22 | 51,84 | 6,37  | 6,46 | 16,61 | 16,59 | 12,27 | 11,61 |
| <u>8.1</u>      | 27,30 | 27,76 | 5,15  | 5,22 | 31,84 | 31,93 | 17,63 | 17,55 |
| <u>8.2</u>      | 41,41 | 41,69 | 7,39  | 7,40 | 24,15 | 24,07 | 13,38 | 13,41 |
| <u>8.3</u>      | 46,19 | 46,61 | 8,14  | 8,13 | 21,55 | 21,09 | 11,94 | 11,91 |
| <u>8.4</u>      | 58,41 | 58,51 | 5,22  | 5,27 | 17,08 | 16,92 | 9,46  | 9,48  |
| <u>8.5</u>      | 56,05 | 55,28 | 4,37  | 4,50 | 18,68 | 19,06 | 10,34 | 10,45 |
| <u>9</u>        | 59,60 | 58,70 | 5,50  | 6,02 | 3,48  | 3,77  | 7,70  | 7,70  |
| <u>10</u>       | 59,90 | 60,06 | 5,03  | 5,03 | 3,49  | 3,56  | 7,74  | 7,72  |

Tableau 5.9 : Résultats d'analyses pondérales des composés 6 à 10.

5.2.2 Masses moléculaires.

Nous avons déterminé la masse moléculaire de certains composés. Nous avons utilisé trois méthodes : cryoscopie dans le camphre ; ébullition dans le benzène ; spectrométrie de masse.

| Méthodes | cryoscopie dans le<br>camphre |            | ébulliométrie<br>dans le benzène |            | spectrométrie de<br>masse |            |            |            |
|----------|-------------------------------|------------|----------------------------------|------------|---------------------------|------------|------------|------------|
| Composés | <u>3.1</u>                    | <u>3.2</u> | <u>4.1</u>                       | <u>4.2</u> | <u>2.1</u>                | <u>2.2</u> | <u>3.1</u> | <u>3.2</u> |

Les composés 2 se décomposent lors de la cryoscopie dans le camphre et sont peu solubles dans le benzène; seule la spectrométrie de masse nous a permis de déterminer leur masse moléculaire.

### 5.2.3 Spectrométrie infrarouge.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 125.

Les solides étaient dispersés dans des pastilles de KBr (environ 1mg de produit pour 100mg de KBr).

Les spectres des produits en solution ont été faits à l'aide de deux cuves (une contenant la solution, l'autre le solvant).

Les longueurs des cuves utilisées étaient de 4cm pour  $\text{CCl}_4$ , 1mm pour  $\text{CHCl}_3$ .

### 5.2.4 Spectrométrie RAMAN.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur deux appareils :

- spectromètre Raman à laser Coderg P.H.O, à double monochromateur, avec photo multiplicateur et focalisation magnétique sans refroidissement. Laser helium-néon "Spectra Physics" radiation excitatrice : 632,8 n.m, puissance 80 m.w.

- spectromètre Raman Coderg T 800, à triple monochromateur, focalisation électromagnétique, et refroidissement par effet Peltier. Laser à argon ionisé, 488 n.m.

### 5.2.5 Spectrométrie de RMN.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur 2 appareils :

- spectrographe Perkin-Elmer modèle R 10, dont les radiofréquences sont de 60 MHz pour la résonance du proton et 24,3 MHz pour celle du phosphore.

- spectrographe Varian modèle HA 100 opérant avec une radiofréquence de 100 MHz pour la résonance du proton et de 40,5 MHz pour celle du phosphore.

Les spectres en  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés pour des produits liquides purs ou des solutions saturées. Les déplacements chimiques, exprimés en partie par million du champ inducteur, sont comptés, à partir du signal d'une solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% (en référence externe) négativement lorsqu'ils sont à champ faible par rapport à la référence. La précision des mesures est de  $\pm 0,5$  ppm.

En résonance du proton, la référence interne est le tétraméthylsilane (T.M.S). Les déplacements chimiques sont comptés positivement pour les signaux se trouvant à champ faible par rapport à la référence.

## C O N C L U S I O N

Au cours de l'étude des réactions des amino et des chlorophosphines sur les amidoximes, nous avons préparé une quarantaine de composés organophosphorés nouveaux, que l'on peut classer en six familles dans lesquelles la coordinance du phosphore varie de 3 à 6 :

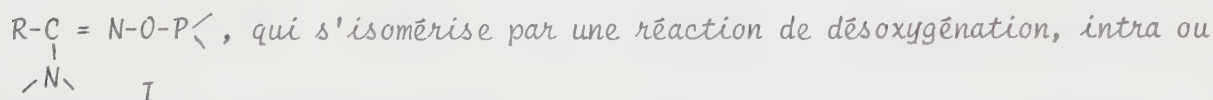
- amidine  $N^2$  [phosphinylée]
- dihydro-2,5 oxo-2 triazaphosphorinne-1,3,5,2
- benzo-(3,4) oxo-2 azaphospholène-1,2,5
- bis(diméthylamino)-2,4 diazadiphosphétidine-1,3,2,4
- spirophosphorane à liaison PH
- composé du phosphore hexacoordiné spirocyclique à liaison PH

Nous avons étudié les mécanismes de formation et la structure de ces dérivés.

Par diverses méthodes physico-chimiques d'analyse des structures, nous avons montré que :

- les amidines  $N^2$  phosphinylées existent principalement sous la forme amino ; elles présentent en solution une forte chélation, qui impose la configuration Z (RMP, I.R)
- dans les diazadiphosphétidines obtenus, les substituants des atomes de phosphore sont situés en cis par rapport au plan du cycle ( $Eu(fod)_3$  ; comparaison des spectres IR et Raman)
- les spectres de RMP à la température ordinaire (stéréochimie statique) ou à température variable (stéréochimie dynamique) des spirophosphoranes à liaison P-H, dérivant des amidoximes, peuvent s'interpréter en admettant que la structure de ces dérivés, à l'état fondamental, est indifféremment une bipyramide trigonale ou une pyramide tétragonale.

Il est important de rappeler que la plupart des dérivés obtenus se font par l'intermédiaire d'un composé du phosphore tricoordiné instable I :



La vitesse de cette réaction dépend heureusement, non seulement des substituants du phosphore, mais aussi du reste amidoxime, ce qui nous a permis d'obtenir des hétérocycles :

- dihydro-2,5 triazaphosphorinne-1,3,5,2
- benzo(3,4) azaphospholène-1,2,5
- spirophosphorane à liaison PH

Cette réaction de désoxygénation de l'intermédiaire I semble intermoléculaire en milieu concentré ou à haute température (à 80°C). D'ailleurs la formation des triazaphosphorinanes-1,3,5,2 ne peut s'expliquer que par une réaction de désoxygénation intermoléculaire de l'intermédiaire I.

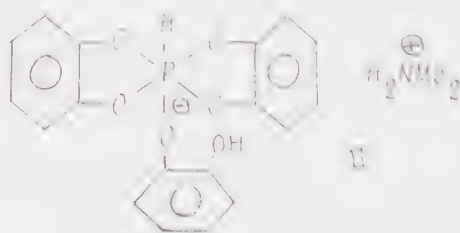
La formation des benzo-(3,4) azaphospholène-1,2,5 s'explique en admettant que la réaction de cyclisation de l'intermédiaire I, est plus rapide que la réaction de désoxygénation. Ce remarquable exemple de cyclisation, dont on ne trouve pas d'équivalent dans la littérature a lieu avec une aminophosphine dans des conditions très douces ce qui le rend encore plus étonnant.

Lorsque l'on bloque la fonction oxime, on observe un autre type de réaction, qui conduit à des diazadiphosphétidines-1,3,2,4, dont la formation provient principalement de la décomposition d'un intermédiaire du type :



Les amidoximes simples composés difonctionnels comportant au moins deux hydrogènes mobiles, conduisent à des spirophosphoranes à liaison PH, comme la plupart des composés difonctionnels du type  $\text{HX} \sim \text{VH}$  (V ou X = O,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), soit à partir du trichlorure de phosphore, soit à partir des chloro-2 ou diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 substitués ou non.

La réaction du diméthylamino-2 benzo-(3,4) dioxaphospholane-1,3,2 sur les amidoximes conduit systématiquement aux spirophosphoranes symétriques et à des produits secondaires, que nous nous sommes attachés à isoler. C'est ainsi que nous avons obtenu le premier composé spirocyclique du phosphore hexacoordiné à liaison PH II :



Nous avons isolé d'autres composés de cette famille à partir de spirophosphoranes dissymétriques dérivant des amidoximes et de la pyrocatechine. Leur stabilité est d'ailleurs moins grande que celle du dérivé II précédent : dans les solvants polaires ils donnent de nouveaux spirophosphoranes à liaison PH.

Jusqu'à présent les réactions de déplacement de cycles dans les spirophosphoranes s'interprétaient à partir d'un intermédiaire du phosphore tricoordiné, résultant de l'équilibre tautomère  $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}$  ; nous avons donné un certain nombre de résultats qui conduisent à envisager que ces réactions de dépla-

cement puissent se faire dans certains cas par l'intermédiaire d'une forme hexacoordinée à liaison P-H analogue à II.

# B I B L I O G R A P H I E

- (1) W. Lossen et P. Schifferdecker, Ann., 1873, 166, 295.
- (2) F. Tiemann, Ber., 1884, 17, 126.
- (3) F. Tiemann et P. Krüger, Ber., 1884, 17, 1685.
- (4) D. Hall et F.J. Llewellyn, Acta. Cryt., 1956, 9, 108.
- (5) a) J. Barrans, R. Mathis-Noël et F. Mathis, C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 419.  
b) J. Barrans, thèse Ann. Fac. Sci., Toulouse, 1962, n° 256.
- (6) W.J. Orville-Thomas et A.E. Parson, Trans. Faraday. Soc., 1958, 54, 460.
- (7) D.C. Prevorsek, C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 1333 et J. Phys. Chem., 1962, 66, 709.
- (8) C.L. Bell, C.N.V. Nambury et L. Bauer, J. Org. Chem., 1964, 29, 2873.
- (9) a) R. Mathis, H. Gonçalves, L. Lopez et F. Mathis, C.R. Acad. Sci., 1973, 276 (B), 897.  
b) R. Mathis, C. Nougues, C. Malavaud et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1973, 277 (C), 659.
- (10) O. Exner., Coll. czech. chem. comm., 1965, 30, p. 652.
- (11) J. Barassin, J. Armand et H. Lumbroso, Bull. Soc. Chim., 1969, 3409.
- (12) Ng-Ph Buu-Hoi et P. Cagniant, Traité de chimie organique, tome XV, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1948.
- (13) F. Eloy et R. Lenaers, Chem. Rev., 1962, 62, 155.
- (14) H. Gonçalves, Thèse Fac. Sci., Toulouse, 1968, n° 325.
- (15) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533 ; Sciences, 1966, 151, 172 ; Chemistry in Britain, 1967, 3, 103 ; J. Chem. Educ., 1968, 45, 581.
- (16) C. Malavaud, M.T. Boisdon et J. Barrans, Bull. Soc. Chim., 1973, 2996.
- (17) A. Dornow et K. Fischer, Chem. Ber., 1966, 68.
- (18) R.E. Plapinger et O.O. Owens, J. Org. Chem., 1956, 21, 1186.
- (19) R.F. Hudson et R. Woodcock; Chem. Comm., 1971, 1050.
- (20) R. Burgada, Bull. Soc. Chim., 1963, 2335 ; Ann. Chim., 1966, 1, 15.
- (21) L. Lafaille, F. Mathis et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1970, 270 (C), 1138.
- (22) L. Lafaille, F. Mathis et R. Burgada (à paraître).
- (23) Yu. L. Kruglyak, M.A. Landau, G.A. Leibovskaya, I.V. Martinov, L.I. Saltykova et M.A. Sokalskii, Zh. Obsch. Khim., 1969, 39, (1), 215.
- (24) R.F. Hudson et A. Mancuso, Tetrahedron Letters, 1971, 3821.
- (25) H. Beyer, T.Pyl et H. Lemke, J. Prakt. Chem., 1962, 16, n° 3-4, 137.
- (26) M.J. Boskin et D.B. Denney, Chem. Ind. (London), 1959, 330.
- (27) A. Pinner : Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin, Germany, 1892.
- (28) M. Bourneuf, Bull. Soc. Chem., 1923, 4, 33, 1808.
- (29) L.D. Freedman, G.O. Doak et J.R. Edmistein, J. Org. Chem., 1961, 26, 1213
- (30) R.N. Jenkins, L.D. Freedman et J. Bordner, Chem. Comm., 1971, 1213.

- (31) R.S. Monson, O.N. Priest et J.C. Ullrey, Tetrahedron Letters, 1972, 929.
- (32) N.O. Vesterager, R. Dyrnesl, E.B. Pedersen et S. Laweson, Synthesis, 1972, 10, 548.
- (33) P.A. Kirpichnikov, M.V. Ivanova et YA. A. Gurvich, Zh. Obsch. Khim., 1966, 36, 1147.
- (34) M.J.S. Dewar et V.P. Kubha, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5685.
- (35) A. Michaelis et G. Schrdeter, Ber., 1894, 27, 490.
- (36) H.W. Grimmel, A. Guenther, et J.K. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 539.
- (37) S. Goldschmidt et H.L. Krauss, Ann., 1955, 595, 193.
- (38) R.R. Holmes et J.H. Forsner, Inorg. Chem., 1963, 2, 380.
- (39) R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat et L. Stobbs, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 1414.
- (40) A.R. Davies, A.T. Dronsfiels, R.N. Haszeldine et D.R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin., Trans I, 1973, (4), 379.
- (41) O.J. Scherer et P. Klusmann, Angew. Chem. Internat. Ed., 1969, 8, 752.
- (42) E.W. Abel, D.A. Armitage et G.R. Willey, J. Chem. Soc., 1965, 57.
- (43) H.J. Vetter et Noth, Ber, 1963, 96, 1308.
- (44) G. Peiffer, A. Guillemonat et J.C. Traynard, C.R. Acad. Sci., 1968, 266.
- (45) J. Devillers, M. Willson et R. Burgada, Bull. Soc. Chim., 1968, 4670.
- (46) a) L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1970, 271 (C), 472.  
b) L. Lopez et J. Barrans. Résultats non publiés.
- (47) F.L. Bowden, A.T. Dronsfield, R.N. Haszeldine et D.R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 516.
- (48) A.R. Davies, R.N. Haszeldine et D.R. Taylor, Résultats non publiés.
- (49) A.J. Kirby et S.G. Warren The Organic Chemistry of Phosphorus. Elsevier Publishing Company. Amsterdam, 1967.
- (50) J. Devillers, Thèse, Ann. Fac. Sci., Toulouse, 1972, n°
- (51) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1974, 278 (C), 355.
- (52) E. Niecke et W. Flick, Ang. Chem. Internat. Ed., 1973, 12, 585.
- (53) Yu. L. Kruglyak, G.A. Leibovskaya, I.I. Svetenskaya, V.V. Sheluchenko et I.V. Martinov, Zh. Obsch. Khim., 1968, 38, 943.
- (54) F. Cramer et A. Vollmar, Chem. Ber., 1958, 91, 911.
- (55) G.I. Derkach et A.V. Kirsanov, Zh. Obsch. Khim. 1962, 32, 2254.
- (56) V.I. Shevchenko et A.A. Koval, Zh. Obsch. Khim. 1967, 1111.
- (57) H. Beyer, T. Pyl et H. Lemke, J. Prakt. Chem., 1962, 16 (3-4), 132.
- (58) a) R. Mathis, T. Bouissou, N. Ayed, J. Khemdoudi, F. Mathis, Comm. à Gdansk sept. 74  
b) J. Khemdoudi, Thèse de spécialité à paraître.
- (59) A. Chabanne, Thèse de spécialité n° 1616 Toulouse, 1974.
- (60) F. Mathis "Les groupement NH". Monographie de chimie organique - Structure et propriété moléculaires VII Ed. Masson. Paris 1970.
- (61) D.C. Prevorsek, J. Phys. Chem., 1962, 66, 769.

- (62) H. Gonçalves, C. Foulcher et F. Mathis, Bull. Soc. Chem., 1970, 2615.
- (63) a) J.P. Majoral, R. Pujol et J. Navech, C.R. Acad. Sci., 1972, 274 (C), 213.  
       b) J.P. Majoral, Thèse Ann. Fac. Sci., Toulouse, 1972, n°
- (64) L.W. Daasch et D.C. Smith, Anal. Chem., 1951, 23, 853.
- (65) J. Bell, J. Heisler, H. Tannembaum et J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 5185.  
       L.C. Thomas et R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 467.  
       W. Chen, Acta, Chim. 1965, 31, 37.
- (66) C. Laffite, Thèse n° 401, Montpellier, 1965.
- (67) A.A. Bothner et S. Castellano, Quantum Chemistry Program Exchange n° 111, Indiana University, Bloomington, Indiana U.S.A.
- (68) C.E. Griffin, R.B. Davidson et M. Gordon, Tetrahedron, 1966, 22, 561.
- (69) C.E. Griffin, Tetrahedron, 1964, 20, 2399.
- (70) J. Reuben Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol 9, Part 1, Pergamon Press, 1973.
- (71) J. Grandjean, Ind. Chim. Belg., 1972, 37, 220.
- (72) F. Lefevre et M.L. Martin, Org. Magn. Resonance, 1972, 4, 737.
- (73) J.P. Begue, Bull. Soc. Chim., 1972, 2080.
- (74) R. Von Ammon et R.D. Fisher, Angew. Chem. Internat. Edit., 1972, 11, 675.
- (75) C.C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5160.
- (76) H.M. Mc. Connel et R.E. Robertson, J. Chem. Phys., 1958, 29, 1361.
- (77) J.K.M. Sanders et D.H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 641.
- (78) Y. Kashman et O. Awerbouch, Tetrahedron, 1971, 27, 5593.
- (79) T.M. War, I.L. Allcox et G.H. Wahl. Tetrahedron Lett., 1971, 4421.
- (80) B.D. Cuddy, K. Treon et B.J. Walker, Tetrahedron Lett., 1971, 4433.
- (81) J.R. Corfield et S. Trippett, Chem. Comm., 1971, 721.
- (82) K.C. Yee et W.G. Bentrude, Tetrahedron Lett., 1971, 2775
- (83) W. Gerrard et H.R. Hudson "Organo Phosphorus compounds" vol. 5, p. 21  
       G.M. Kosolapoff et L. Maier Ed. Wiley-Interscience. New-York, N.Y, 1972.
- (84) K.W. Muir et J.F. Nixon, J. Chem. Soc (D), 1971, 1405.
- (85) E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw, B.C. Smith, C.P. Thakur et M. Wood, G.J. Bullen, J.S.R. Rutherford et P.A. Tucker, T.S. Cameron, K.D. Howlett, C.K. Prout, Phosphorus, 1971, 1, 153.
- (86) R. Keat, L. Manojlovic-Muir et K.W. Muir, Ang. Chem. Intern. Ed., 1973, 12, 311.
- (87) M.B. Peterson et A.J. Wagner, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 106.
- (88) M. Green, R.N. Haszeldine et G.S.A. Hopkins, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1766.
- (89) R.K. Harris, Com. J. Chem., 1964, 42, 2275.
- (90) S. Trippett, J. Chem. Soc., 1962, 4731.
- (91) a) C.D. Flint, E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw, B.C. Smith et C.P. Thakur, Tetrahedron Lett., 1969, 36, 3061.

- b) E.H.M. Ibaahim et R.A. Shaw, Chem. Comm., 1967, 244.
- (92) C.D. Flint, E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw, B.C. Smith et C.P. Thakur, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3513.
- (93) L. Ernst et A. Mannschreck, Tetrahedron Lett., 1971, 3023.
- (94) K.D. Berlin et S. Rengaraju, J. Org. Chem., 1971, 36, 2912.
- (95) J.M.J. Tronchet, F. Barbalat-Rey et N. Le-Hong, Helv. Chim. Acta, 1971, 54, 2615.
- (96) W.L.F. Armarego, T.J. Batterham et J.R. Kershaw, Org. Mag. Resonance, 1971, 3, 575.
- (97) K. Nakanishi et J. Dillon, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 4053.
- (98) K. Nakanishi, D.A. Shooley, H. Koreada et J. Dillon, Chem. Comm., 1971, 1235.
- (99) S.B. Tjean et F.R. Visser, Tetrahedron Letters, 1971, 30, 2833.
- (100) A.M. Grotens, J. Smid et E. de Boer, Tetrahedron Letters, 1971, 51, 4863.
- (101) J.T. Braunholtz, E.A.V. Ebsworth, F.G. Mann et N.J. Sheppard, J. Chem. Soc., 1958, 2780.
- (102) R. Mathis, L. Lafaille et R. Burgada, Spectrochim. Acta, 1974, 30 A, 357.
- (103) A.C. Chapman, W.S. Holmes, N.L. Paddock et H.T. Searle, J. Chem. Soc. 1961, 2780.
- (104) A. Weissberger Chemical Applications of spectroscopy, Interscience Publishers LTD, Londres, 1956.
- (105) D. Hellwinkel, "Organo Phosphorus Compounds", vol. 3, G.M. Kosolapoff et L. Maier, Ed., Wiley-Interscience, New-York, N.Y., 1972, p. 185.
- (106) R. Luckenbach, "Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated Phosphorus and related Elements" Georg Thieme Publishnig Co., Stuttgart, 1973.
- (107) F.H. Weistheimer, Accounts Chem. Res., 1968, 1, 70.
- (108) K. Mislow, Accounts Chem. Res., 1970, 3, 321.
- (109) R.F Hudson, "Structure and Mecanism in Organo-Phosphorus Chemistry", Academic Press (London), 1965.
- (110) M.J. Gallagher et I.D. Jenkin "Topics in stereochemistry", Interscience New-York, 1968, 3, 1.
- (111) R.R. Holmes, Accounts Chem. Res., 1972, 5, 296.
- (112) a) E.L. Muttterties, W. Mahler et R. Schmutzler, Inorg. Chem., 1963, 2, 613.
- b) E.L. Muttterties, W. Mahler, K.J. Packer et R. Schmutzler, Inorg. Chem., 1964, 3, 1298.
- (113) H.A. Bent, Chem. Rev., 1961, 61, 27.
- (114) R.E. Rundle, Rec. Chem. Progr., 1962, 23, 195.
- (115) R.J. Gillespie, Angew. Chem., Intern. Ed., 1967, 6, 819.
- (116) R. Hoffmann, J.M. Howell et E.L. Muttterties, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3047.
- (117) J.B. Florey et L.C. Cusach, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3040.
- (118) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl,

- F. Ramirez, E.A. Tsolis et I. Ugi, *Angew. Chem. Internat. Edu.*, 1971, 10, 687.
- (119) A. Rauk, L.C. Allen et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 3035.
- (120) S. Trippett "'Organophosphorus Chemistry", ed S. Trippett (specialist Periodical Reports) the Chemical society, Londres, 1973, vol. 4, p. 29.
- (121) R.K. Oram et S. Trippett, *Chem. Comm.*, 1972, 554.
- (122) D.Z. Denney, D.W. White, D.B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2066.
- (123) R.E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler et D. Gagnaire, *Z. Naturforsch.*, 1970, 256, 903.
- (124) a) F. Ramirez, *Pure Appl. Chem.*, 1964, 9, 337.  
 b) W.C. Hamilton, S.J. Laplaca et F. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 127.
- (125) P.J. Wheatley, 1961, Communication personnelle à M. Sanchez (
- (126) E.L. Muetterties, W. Mahler et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 613.
- (127) M.E. Brennan, *Chem. Comm.*, 1970, 956.
- (128) F. Ramirez, S. Pfohl, E.A. Tsolis, J.F. Pilot, C.P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, *Phosphorus*, 1971, 1, 1.
- (129) W.C. Hamilton, J.S. Ricci, Jr. F. Ramirez, L. Cramer et P. Stern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6335.
- (130) M. Eisenhut, R. Schmutzler et W.S. Sheldrick, *Chem. Comm.*, 1973, 144.
- (131) J.A. Howard, D.R. Russell et S. Trippett, *Chem. Comm.*, 1973, 856.
- (132) H. Wunderlich, D. Mootz, R. Smutzler et M. Wieber, *Z. Naturforsch.*, (à paraître).
- (133) R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, 933.
- (134) a) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie et F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 288.  
 b) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis et I. Ugi, *Angew. Chem., Internat. Edu.*, 1971, 10, 687.  
 c) I. Ugi et F. Ramirez, *Chem. in Britain*, 1972, 8, 198.
- (135) D. Clark, H.M. Powell et A.F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1942, 642.
- (136) D. Clark, H.M. Powell et A.F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1942, 642.
- (137) R.R. Holmes, W.P. Gallagher et R.P. Carter, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 437.
- (138) E.L. Muetterties et W. Mahler, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 119.
- (139) R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1327.
- (140) E.O. Bishop, P.C. Carey, J.F. Nixon et J.R. Swain, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 1074.
- (141) R.G. Cavell et J.F. Nixon, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 229.
- (142) J. Jander, D. Börner et U. Engelhardt, *Ann.*, 1969, 726, 19.
- (143) M.L. Ziegler et J. Weiss, *Angew. Chem. Intern. Edu.*, 1969, 8, 455.
- (144) H.R. Allcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2591.
- (145) H.R. Allcock et E.C. Bissell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3154.

- (146) D. Hellwinkel et H.J. Wilfinger, Chem. Ber., 1970, 103, 1056.
- (147) B.C. Chang, D.B. Denney, R.L. Powell et D.W. White, Chem. Comm., 1971, 1070.
- (148) M. Koenig, A. Munoz, D. Houalla, R. Wolf, Chem. Comm., 1974, 182.
- (149) L. Lopez, M.T. Boisdon et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1972, 275 (C), 295.
- (150) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenço, C.R. Acad. Sci., 1973, 276 (C), 297.
- (151) M. Wieber et K. Foroughi, Angew. Chem., 1973, 85, 444.
- (152) M. Munoz, M. Koenig, G. Gence et R. Wolf, C.R. Acad. Sci., 1974, 278(C), 1353.
- (153) F. Ramirez, G.V. Loewengart, E.A. Tsolis et K. Tasaka, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3531.
- (154) P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi et D. Marquarding, Angew. Chem. Intern. Edu., 1973, 12, 91.
- (155) T. Reetz et J.F. Powers, US. Patent, 1965, 3. 172. 903.
- (156) N.P. Grechkin, R.R. Shagidullin et L.N. Grishina Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1965, 161, 115.
- (157) R. Luckenbach, cité réf. (106) ; p. 94 réf. (1-16), (39), (41), (44)
- (158) R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, C.R. Acad. Sci., 1967, 264 (C), 356.
- (159) H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf, Bull. Soc. Chim., 1970, 612.
- (160) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, Bull. Soc. Chim., 1968, 773.
- (161) M. Koenig, A. Munoz et R. Wolf, Bull. Soc. Chim., 1971, 4185.
- (162) A. Munoz, M. Koenig, B. Garrigues et R. Wolf, C.R. Acad. Sci., 1972, 274 (C), 1413.
- (163) A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf et F. Mathis, C.R. Acad. Sci., 1973, 277 (C), 121.
- (164) A. Schmidpeter et A. Luber, Angew. Chemie, Intern. Edu., 1972, 11, 306.
- (165) R. Wolf, M. Sanchez, D. Houalla et A. Schmidpeter, C.R. Acad. Sci., 1972, 275 (C), 151.
- (166) L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1971, 273 (C), 1540.
- (167) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1972, 274 (C), 2209.
- (168) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1974,
- (169) C. Laurenço et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1974, 278 (C), 291
- (170) L. Anschutz et W. Broeker, Chem. Ber., 1928, 61, 1246.
- (171) A. Munoz, M.T. Boisdon, J.F. Brazier et R. Wolf, Bull. Soc. Chim., 1971, 1424.
- (172) R. Burgada et D. Bernard, C.R. Acad. Sci., 1971, 273 C, 164.
- (173) R. Burgada, Ann. Chim., 1963, 8, 347.
- (174) L.V. Nesterov, R.A. Sabirova, N.E. Krepisheva et R.I. Mutalapova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1963, 148, 1085.
- (175) D. Houalla, J.F. Brazier, M. Sanchez et R. Wolf, Tétrahedron Lett., 1972, 29, 2969.

- (176) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1974, 278 C, 355.
- (177) M. Sanchez Thèse Ann. Fac. Sci. Toulouse, 1971, n° 433.
- (178) J. Ferekh, J.F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, C.R. Acad. Sci., 1970, 270 (C), 865.
- (179) J.F. Brazier, Thèse Ann. Fac. Sci. Toulouse, 1973, n° 562.
- (180) C. Laurenço et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1972, 275 (C), 237.
- (181) D. Bernard, Thèse, Paris, 1974, n° CNRS, A. O 9610
- (182) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, J. Organometallic Chem., 1973, 47, 113.
- (183) A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig et R. Wolf, Bull. Soc. Chim., 1974, 2193.
- (184) C. Fabas, thèse de spécialité en cours.
- (185) L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1973, 276(C), 1211.
- (186) M. Wieber, K. Foroughi et H. Klingh, Chem. Ber., 1974, 107 (2), 639.
- (187) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1970, 270(C), 1426.
- (188) C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans (à paraître).
- (189) R. Mathis, M. Barthelat, L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1973, 276(C), 649.
- (190) G. Newton et J.E. Collier, Summer Meeting of American cristallography Association, 1971, August 15-20, Iowa State Univ., Ames, Iowa, résumé n° 5 p. 105.
- (191) a) G.O. Doak et R. Schmutzler, Chem. Comm., 1970, 476  
b) G.O. Doak et R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A, 1971, 1295.
- (192) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel et P. Gillespie Angew. Chem. Intern. Ed., 1970, 9, 703.
- (193) H.S. Gutowsky, D.W. Mc Call et C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 1953, 21, 279.
- (194) a) D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, Org. Mag. Res., 1971, 3, 45.  
b) D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J.B. Robert, Chem. Comm., 1969, 443.
- (195) R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, Spectrochim. Acta, 1969, 25 A, 1201.
- (196) R.A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 713.
- (197) N.N. Greenwood, B.H. Robinson et B.P. Straughan, J. Chem. Soc. (A), 1968, 230.
- (198) R. Mathis, N. Ayed, Y. Charbonnel et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1973, 277 (C), 493.
- (199) N. Ayed, R. Mathis, R. Burgada et F. Mathis, C.R. Acad. Sci., 1974, 278(C) 1085.
- (200) R. Mathis, Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1972, 275 (C), 539.
- (201) R. Mathis et R. Burgada, C.R. Acad. Sci., 1972, 274(C), 1156.
- (202) D.E.C. Corbridge, "Topics in Phosphorus Chemistry" Interscience, New-York., 1969, 6, 235.

- (203) R. Mathis, C. Nougues, C. Malavaud et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1973, 277 (C), 659.
- (204) A. Werner et H. Buss, Ber., 1894, 27, 2193.
- (205) "Organo Phosphorus Compounds" vol. 4 et 5, G.M. Kosolapoff et L. Maier, Ed., Wiley interscience, New York, N.Y., 1972.
- (206) L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci., 1971, 272 (C), 1591.









